JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN

VON

ERNST VON MEYER.

BAND 58.

MIT EINER TAFEL.

LEIPZIG, 1898.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

INHALT

des achtundfunfzigsten Bandes.

(Neue Folge.)

Erstes zweites und drittes Heft.

(31. August 1898.)

Seite

Untersuchungen aus dem chemisch-technischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Karlsruhe.

I. E. Müller: Ueber pyrogene Zersetzung von Gasöl, Phenol und Kreosot 1

W. Stiehl: Beiträge zur Kenntniss des Lemongrasöls . . 51

L. Marchlewski und L. G. Radcliffe: Zur Kenntniss des Indigotins 102

K. Stephan: Ueber eine Umwandlung von Linalool in Terpineol vom Schmelzp. 35° 109

J. Troeger und E. Ewers: Ueber die Electrolyse der Natriumsalze halogen-substituirter Fettsäuren 121

Viertes, fünftes und sechstes Heft.

(8. October 1898.)

Mit einer Tafel.

Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Dresden.

XXX. O. Seidel: Ueber die Benzoylderivate des Acetonitrils und das Mono-p-toluylacetonitril 129

Seite

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Kiel.

Hydrazide und Azide organischer Säuren, von Th. Curtius. (XIV, XV. u. XVI. Abhandlung.)

40. F. Lorenzen: Hydrazide und Azide aromatischer Sulfosäuren 159

41. E. Portner: Die Hydrazide der m- und p-Brombenzoësäure 189

42. A. Burkhardt: Ueber Phenylsemicarbazid: $CO\begin{matrix}\diagup NHC_6H_5\\ \diagdown NHNH_2\end{matrix}$ 204

Th. Zincke und E. Petermann: Ueber Ketochloride und o-Diketone des Phenylazimidobenzols und des Phenylpseudoazimidobenzols 234

K. Elbs und J. Newmann: Zur Kenntniss des Acetylentetrabromids und des Tribromäthylens 245

Nic. Teclu: Das Magnetradiometer. (Mit einer Tafel) . . 255

Siebentes und achtes Heft.

(28. October 1898.)

Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.

1. Th. Curtius und J. Rissom: Neue Untersuchungen über Stickstoffwasserstoff N_3H 261

Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.

42. Th. Curtius und E. Zinkeisen: Die Umlagerung von Ketazinen und Aldazinen der Fettreihe in Pyrazolinderivate 310

E. Bamberger und M. Weiler: Ueber die Reduction des o-Nitro-m_1m-Dimethylphenylnitromethans (arom.-aliphat. Dinitromesitylens) 333

M. Fileti und G. Ponzio: Umwandlung der Ketone in α-Diketone. III. Aliphatische Ketone $CH_3.CH_2.CO.CH_2.R$ 362

C. Häussermann: Zur Kenntniss des Diphenylaminkaliums 367

Seite

Neuntes und zehntes Heft.

(30. November 1898.)

Untersuchungen aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.

44. Th. Curtius und E. Quedenfeldt: Ueber symmetrisches Dibenzylhydrazin 369

G. Ponzio und A. De-Gaspari: Ueber die Einwirkung von salpetriger Säure auf die aliphatischen Ketone $CH_3.CH_2.CO.CH_2R$ 392

G. Ponzio und O. Prandi: Ueber das Acetylcaproyl . . . 401

M. Guthzeit und L. Laska: Ueber Isaconitsäuretriäthylester (ω_2-Δ-ω_1-Propentricarbonsäureester) 403

Th. Zincke: Ueber Ketobromide und Methylenchinone . . 441

E. von Cochenhausen: Ueber die Oxydation der Ketone . 451

G. Gustavson und O. Popper: Ueber Dimethyl-1,1-trimethylen 458

C. Schall: Ueber das polymere Carbodiphenylimid Weith's 461

Ad. Franke: Zur Kenntniss der Aldazine der Fettreihe und der Umlagerungen derselben 464

Elftes und zwölftes Heft.

(21. December 1898.)

O. Hesse: Beitrag zur Kenntniss der Flechten und ihrer charakteristischen Bestandtheile. (3. Mittheilung) . . 465

R. Schneider: Ueber das Wismuthoxydul 562

Register 577

Untersuchungen aus dem chemisch-technischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Karlsruhe.

I. Ueber pyrogene Zersetzung von Gasöl, Phenol und Kreosot;

von

E. Müller.

Einleitung.

Unterwirft man Steinkohlen, Fette, Harze, Paraffinöle, Petroleumrückstände und ähnliche organische Stoffe der Einwirkung hoher Temperatur, so erhält man, neben festen Rückständen, flüssige und gasförmige Produkte sehr verschiedener Art und Menge. Dieser Zersetzungsprocess durch Hitze, die sog. „trockne Destillation", findet bei der Darstellung von Leuchtgas aus Steinkohlen ausgedehnteste Verwendung. Neben dem „Steinkohlengas", dem weitaus wichtigsten Erzeugniss, ist von besonderem Interesse das Oelgas, welches durch Zersetzung von „Gasöl", einem Gemenge hochsiedender Oele des Schweelkohlentheers oder des Schiefertheers, aber auch aus Rohpetroleum gewonnen wird.

Das Oelgas findet seiner hohen Leuchtkraft wegen vielfach Verwendung zur Kleinbeleuchtung, hat seiner Kältebeständigkeit halber eine Wichtigkeit für die Carburationstechnik, d. h. zur Aufbesserung der Leuchtkraft gewöhnlichen Steinkohlenleuchtgases und eignet sich zur Beleuchtung von Eisenbahnwagen und Leuchtbojen, da es mit verhältnissmässig kleiner Einbusse von Leuchtvermögen auf 10 Atmosphären comprimirt werden kann; ferner enthält es vier- bis fünfmal so viel schwere Kohlenwasserstoffe als Steinkohlengas und ist diesem an spec. Leuchtkraft etwa um das Vierfache überlegen.

Während Nordamerika, Russland und Oesterreich in den Petroleumrückständen ein vorzügliches Material zur Oelgasbereitung haben, ist man in Deutschland fast ausschliesslich auf die Schweröle der sächsisch-thüringischen Paraffinindustrie angewiesen, welche unter dem Namen „Gasöl" (dunkles Paraffinöl) in den Handel gebracht werden.

Diese Gasöle sind Nebenprodukte der Paraffin- und Solarölfabrikation und werden dort in den verschiedenen Stadien der Aufarbeitung der Schweelprodukte erhalten. Sie besitzen eine rothbraune Farbe mit blauer Fluorescenz (daher auch Blauöl genannt), ein spec. Gew. von 0,88—0,90, eine Viscosität von etwa 1,5 (Engler), einen Entflammungspunkt von 100°—120° und liefern bei der Siedeanalyse etc. folgende Ergebnisse: Beginn des Siedens bei 210°; bis 250° destilliren 5%—10%, bis 300° 40%—60%, bis 360° 40%, über 360° findet schon theilweise Zersetzung statt. Der Erstarrungspunkt liegt je nach dem Paraffingehalt bei 0° bis −5°. Die Gasöle sind zum Theil (20%—50%) in Schwefelsäure von 66° Bé löslich und pflegen 1%—2% Kreosot zu enthalten.

Die Bewerthung der Gasöle geschieht nach den Ergebnissen von Probevergasungen, welche in verhältnissmässig grossem Maassstabe seitens der Versuchsanstalt des sächsisch-thüringischen Vereins der Mineralölindustrie vorgenommen werden.

Als brauchbar gilt nach Hirzel's Vorschlag ein Oel, welches bei einer Ausbeute von 60 Cbm. Gas pro 100 Kilogrm. Gasöl eine Leuchtkraft von 7,5 deutschen Normalkerzen bei einem Stundenconsum von 35 Lit. besitzt.

Das Produkt aus Ausbeute in Cubikmetern mal der Leuchtkraft, gemessen in Normalkerzen, getheilt durch den Stundenconsum von 35 Lit. heisst Werthzahl.[1])

Die Werthzahl eines brauchbaren Oeles muss nach obigen Ausführungen mindestens 12,86 betragen, und das Oel gilt für um so besser, je mehr seine Werthzahl diesen Betrag überschreitet; doch ist zu bemerken, dass die Werthzahl nur dann zuverlässig ist, wenn sie bei einer Ausbeute von nahezu 60 Cbm. bestimmt wurde. Werthzahlen, welche aus Versuchen abge-

[1]) Scheithauer, Mineralöle S. 286.

leitet sind, bei denen die Gasausbeute wesentlich grösser oder kleiner war, geben ein unzutreffendes Bild von dem Werthe des Gasöls. Es beruht dies darauf, dass Ausbeute und Leuchtkraft pro Einheitsconsum nicht umgekehrt proportional sind. Im Allgemeinen fällt die Leuchtkraft mit zunehmender Gasausbeute, ohne dass indessen ein einfacher gesetzmässiger Zusammenhang zwischen beiden zur Zeit angebbar wäre. Bei zahlreichen Oelen findet man auch, dass die Leuchtkraft mit wachsender Ausbeute zunächst steigt, um von einer gewissen Ausbeute an wieder abzunehmen.

Dieses Verhalten der Gasöle beim Vergasen macht sich am besten bemerkbar beim Versuch der Aufbesserung eines minderwerthigen Oeles mit einem hochwerthigen; die Resultate sind in den meisten Fällen sehr unsicher hinsichtlich des erzielten Vergasungswerthes.

Nach Rosenthal[1]) wurde ein Gasöl, das 36,8% höher als das Normalgasöl bewerthet werden konnte, durch Zusatz eines hellen Oeles vom Werthe des Normalgasöls in seinem Vergasungswerthe um ca. 11,5% unter den des Normalöls herabgedrückt. Die Zersetzungstemperaturen der Componenten eines Gasöls dürfen nicht so weit auseinander liegen, dass bei der des einen das aus dem anderen erzeugte Gas schon wieder secundäre Zersetzungen erleidet, oder der eine Component unzersetzt überdestillirt, während der andere sich zersetzt.

Was die Zusammensetzung des Gasöls anbelangt, so weiss man, dass dasselbe hauptsächlich ein Gemenge von aliphatischen und hydrirten aromatischen Kohlenwasserstoffen ist, dessen Entwirrung noch nicht gelungen ist, ferner finden sich darin Kreosot und Paraffin, beide aber als ganz untergeordnete Bestandtheile.

In dieser Unkenntniss über die Zusammensetzung des Gasöls beruht nun die Schwierigkeit, aus den erhaltenen Zersetzungsprodukten auf die Processe, welche sich bei der Vergasung abspielen, zu schliessen. Man sieht sich deshalb genöthigt, an der Hand von Untersuchungen, welche an niederen Gliedern derjenigen homologen Reihen, deren höhere Glieder

[1]) Jahresbericht 1887 des Techniker-Vereins der sächsisch-thüringischen Mineralöl-Industrie.

die Gasöle ausmachen, Schlüsse über stattfindende Zersetzungsprocesse zu ziehen. In dieser Richtung wurden im letzten Jahre im Chemisch-Technischen Laboratorium der hiesigen Technischen Hochschule auf Veranlassung von H. Bunte, von Fr. Haber, H. Samoylowicz und H. Oechelhäuser pyrogene Zersetzungen von Hexan und Trimethyläthylen[1]) ausgeführt, an welche sich die vorliegende Arbeit angliedert.

Früher waren es Berthelot[2]), Thorpe und Young[3]), welche sich mit der Einwirkung hoher Temperaturen auf Kohlenwasserstoffe beschäftigten. Das Ergebniss dieser älteren und neueren Untersuchungen geht dahin, dass aliphatische Kohlenwasserstoffe mit mehr als zwei Kohlenstoffatomen in kleinere Kohlenwasserstoffmoleküle zerfallen. Die Spaltung findet bei niederer Temperatur in der Regel in der Mitte, bei höherer zwischen den Endgliedern der Kette statt. Wasserstoffabspaltung tritt nur dann ein, wenn die Temperatur der Zersetzung eine sehr hohe ist. Die niedrigsten Glieder der Methan-Reihe, welche nicht mehr durch Spaltung zwei einfache Kohlenwasserstoffcomplexe liefern können, zeigen bei der pyrogenen Zersetzung complicirte Verhältnisse, die noch weiterer Aufklärung bedürfen. Bei allen pyrogenen Zersetzungen entsteht etwas Acetylen und aus diesem secundär Benzol und höhere aromatische Produkte, deren Bildung jedoch selbst unter günstigen Bedingungen immer als eine Nebenreaction aufzufassen ist; die auf die Bildung von Benzol gerichteten Bestrebungen in der Technik sind bis jetzt ohne wesentliche Erfolge geblieben. Zum Belege sei darauf hingewiesen, dass sowohl beim Cräking-Process, bei welchem Breitenlohner[4]) und Vohl[5]) ursprünglich erhebliche Bildung aromatischer Produkte erwarteten, als auch bei den Versuchen, welche

---

[1]) Journ. f. Gasbeleuchtung etc. 1896. 395 ff. u. 799 ff. — Auch als Sonderabdruck erschienen: Experimental-Untersuchungen über Zersetzung u. Verbrennung von Kohlenwasserstoffen. München 1896, R. Oldenbourg.

[2]) Berthelot, Ann. Chim. 1866, 4, 9, 413 ff. 1867, 4, 12, 1 ff. 1869, 4, 16, 143 ff. 1877, 5, 10, 164 ff. Compt. rend. 94, 916.

[3]) Thorpe u. Young, Ann. Chem. Pharm. 165, 1; Ber. 1872, 556.

[4]) Breitenlohner, Dingler's polyt. Journ. 167, 378.

[5]) Vohl, das. 173, 459.

C. Liebermann und O. Burg[1]), Salzmann und Wichelhaus[2]), Atterberg[3]), Letny[4]) anstellten, angeregt durch das Preisausschreiben[5]) (1877) vom Verein zur Beförderung des Gewerbefleisses in Berlin, keine erheblichen Ausbeuten an Benzol und anderen niederen aromatischen Kohlenwasserstoffen gewonnen werden konnten.

Selbst die Verarbeitung des durch seinen Gehalt an Naphtenen als sehr geeignet anzusehenden russischen Petroleums auf Benzol und seine Homologen hat bis jetzt zu keinem brauchbaren Ergebniss geführt, obgleich nach Dworkowitsch[6]) 100 Kilogrm. Petroleum, ausser 467 Cbm. Gas von 60,3 Kerzen, noch 411 Lit. Theer mit 133 Lit. Benzol liefern sollen[7]) und nach W. Rudnew[8]) der Theer der Kasaner Oel-Gasfabrik 10% bis 12% Benzine und Benzol neben 5% Naphtalin enthält.

In dem Gasöl der sächsisch-thüringischen Mineralölindustrie finden sich neben den Kohlenwasserstoffen noch sauerstoffhaltige Verbindungen, Phenol und die nächsten Homologen desselben, die Kresole, deren Verhalten beim Vergasen näher zu prüfen Gegenstand der vorliegenden Untersuchungen ist.

Schon 1864 machte H. Vohl[9]) darauf aufmerksam, dass in dem durch trockne Destillation von bituminösen Fossilien (Braunkohlen, bituminösen Schiefer etc.) erhaltenen Theer neben den die Hauptbestandtheile desselben ausmachenden neutralen Kohlenwasserstoffen auch Kohlenwasserstoffe „zweideutiger Natur", z. B. Kreosot, vorkommen. Von diesen hebt derselbe Autor 1865[10]) hervor, dass bei der Verarbeitung obigen Theers auf Leuchtöle sich das Kreosot in den dickeren Oelen findet und dieselben zu Leuchtzwecken wenig tauglich

---

[1]) Ber. 1878, 723. [2]) Das. S. 802. [3]) Das. S. 1222. [4]) Das. S. 1210.

[5]) Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleisses 1878, S. 13. — „Es ist eine Arbeit zu liefern, durch welche die Möglichkeit nachgewiesen wird, die hochsiedenden Oele des Braunkohlentheers vermittelst eines technisch ausführbaren Verfahrens in solche Kohlenwasserstoffe überzuführen, welche als Grundlage der Anilin- und Alizarinfarbenfabrikation dienen."

[6]) Journ. für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung 1894, 10.

[7]) Es fehlt in der betreffenden Abhandlung die Angabe des Procentgehaltes an Benzol.

[8]) Dingler's polyt. Journ. 1880, 72. [9]) Das. 173, 461.

[10]) Das. 177, 58.

macht, indem, abgesehen von einem schlechten penetranten Geruch, auch eine Verharzung der Dochte und starkes Nachdunkeln hervorgerufen wird. Nun ist eine brennende Oellampe eine Oelgasfabrik im Kleinen. Es mussten sich demnach bei der Oelgasbereitung aus obigen Oelen dieselben nachtheiligen Wirkungen des Kreosots bemerkbar machen.

In der That hat die Erfahrung gelehrt, dass ein Gasöl mit reichlichem Kreosotgehalt durch Behandlung mit conc. Natronlauge, also Entziehung des Kreosots als Kreosotnatrium, an Vergasungswerth zunimmt.

Während nach Scheithauer[1]) 100 Kilogrm. Kreosot 13,9 Cbm. Gas von 7,1 HK bei sehr hoher Theerausbeute liefern, werden nach Hirzel aus 100 Kilogrm. Gasöl 60 Cbm. Gas von 7,5 HK erhalten; es ist also klar, dass das Kreosot als ein in jeder Hinsicht lästig wirkender Ballast des sächsisch-thüringischen Gasöls angesehen werden muss. Eine Verwendung des Kreosots als Material zur Gasbereitung fand, soviel bekannt ist, nicht statt. Dagegen wurde von L. Ramdohr[2]) auf der Georgshütte zu Aschersleben das Roh-Kreosotnatrium, auf Grund von vorangegangenen Laboratoriumsversuchen, zur fabrikmässigen Darstellung von Leuchtgas eingeführt. Die praktischen Erfahrungen waren ungünstig; das Verfahren fand trotz der Billigkeit des Kreosotnatriums keine weitere Ausdehnung.[3])

Dieser durch die Praxis erwiesene Misserfolg steht in directem Widerspruch mit den Ansichten einer Reihe von Angaben, nach welchen durch pyrogene Zersetzung von Phenolen[4])

---

[1]) Scheithauer, Mineralöle S. 289.

[2]) Journ. für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung 1867, S. 13.

[3]) Bezüglich des von Ramdohr verarbeiteten Materiales ist zu bemerken, dass die erhaltene, verhältnissmässig hohe Leuchtkraft nicht dem Kreosot, sondern den dem Kreosotnatrium anhängenden Paraffinen und Oelen zuzuschreiben ist, welche erst durch Verdünnen des Kreosotnatriums mit der doppelten Menge Wasser völlig ausgeschieden werden, während der Wassergehalt des von Ramdohr verwendeten Materials nur zu 20% angegeben wird, dasselbe also noch mit obigen Oelen belastet war.

[4]) Rosenthal sagt im Jahresbericht des Techniker-Vereins der sächsisch-thüringischen Mineralöl-Industrie für 1889, dass im Braunkohlentheer-Kreosot ebenfalls Phenol enthalten ist.

in grosser Menge Benzol, also ein überaus leuchtkräftiges Produkt, entstehen soll.

So theilt Watson Smith[1]) mit, dass er lange Zeit als Vorlesungs-Experiment für Darstellung von thiophenfreiem Benzol als Ausgangsmaterial Carbolsäure anwendete. Dieselbe wird durch eine mit Kohle oder Eisenfeile gefüllte, rothglühende Glasröhre geleitet. Dabei soll folgende Reaction stattfinden:

$$C_6H_5OH + C = C_6H_6 + CO.$$

Nach demselben Autor liefern die Kresole hierbei Toluol.

Dieselben Resultate erhält er auch beim Durchleiten von Carbolsäure-, resp. Kreosotdämpfen in Gemeinschaft mit Wasserstoff durch mit Bimsstein gefüllte Röhren.

Eine nähere Erklärung dieser Reactionen wird jedoch nicht gegeben.

Vivian B. Lewes[2]) vertritt dieselbe Ansicht bezüglich der Phenol- und Kreosotumsetzung wie Smith. Bei der Vergasung von Cokeofenölen[3]) erhielt er eine mässige Ausbeute von brauchbarem Oelgas, wenn er die Vergasung in den gewöhnlichen Vergasungsapparaten vornahm. Bei Verwendung von mit Coke gefüllten engen Röhren betrug die Vermehrung der Leuchtkraft etwa 20%; die Vergasung von 100 Lit. Hochofenöl ergab z. B. bei 600°—800° ohne Coke 32,4 Cbm. Gas von 28,4 Kerzen, mit Coke 34,4 Cbm. Gas von 34,3 Kerzen.

Der Verfasser glaubt die Zunahme von Leuchtkraft der Umwandlung von Phenol und Kresol in Benzol und Aethylen

---

[1]) W. Smith, Journ. of the Society of the chem. Industry 1890, 447. Smith bespricht in dieser Abhandlung den Dinsmore-Process und führt zu Gunsten desselben die oben angegebenen Reactionen an. Weiteres von demselben in dieser Sache gebrachtes Beweismaterial war nicht ganz einwandfrei, wie überhaupt das Dinsmore-Verfahren sich nicht bewährt hat. Gründe hierzu wurden von Krämer und Anderen im Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung 1893, 493 mitgetheilt.

[2]) Journ. für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung 1892, 8.

[3]) In Schottland werden Hochöfen nicht immer mit Coke, sondern oft mit Kohlen beschickt, aus den hierbei entweichenden Gasen werden, wie es bei den sog. Destillations-Cokeöfen der Fall ist, die condensirbaren Produkte gewonnen, welche unter obigem Namen in den Handel kommen. Lewes nennt sie Phenolordöl. Man findet darin ungefähr 40% Paraffinöl, Kreosot, Phenol und Verbindungen der Pyridinreihe.

durch Einwirkung der rothglühenden Coke zuschreiben zu dürfen, und bringt dies in folgenden Formeln zum Ausdruck:

1. $C_6H_5OH + C = C_6H_6 + CO.$
2. $C_6H_4OHCH_3 + C = C_6H_5CH_3 + CO.$
3. $\begin{matrix}C_6H_5CH_3\\C_6H_5CH_3\end{matrix} = \begin{matrix}C_6H_6\\C_6H_6\end{matrix} + C_2H_4.$

Diese Vermuthungen schweben in der Luft. Die Vergasungsresultate eines so complicirten Ausgangsmaterials, wie das Phenoloïdöl, erlauben keinen Schluss auf die Umsetzungsverhältnisse eines einzelnen Bestandtheiles des Ausgangsmateriales.

Eine Bestätigung der Vorstellung, dass Phenol beim Erhitzen in Benzol übergeht, scheinen auf den ersten Anblick die Versuche von J. G. Kramers[1]), welche die durch Glühhitze erhaltenen Zersetzungsprodukte des Phenols behandeln, zu bilden.

Kramers erhielt beim Durchleiten von 4 Kilogrm. krystallisirter Carbolsäure durch eine zur Gelbgluth erhitzte Gasleitungsröhre ein theeriges Condensat, welches aus 2000 Grm. unzersetzter Carbolsäure, 400 Grm. Benzol, 200 Grm. Naphtalin, 350 Grm. Asphalt und 50 Grm. anderen Produkten, z. B. Toluol etc., bestand.

Die Benzolausbeute betrug also 20 % der zersetzten Carbolsäure.

Der Versuch war nicht einwandfrei angestellt, da eine galvanisirte Eisenröhre zur Zersetzung gedient hatte, so dass nach der eigenen Ansicht Kramers' das Zink möglicher Weise die Umwandlung des Phenols in Benzol begünstigen konnte.[2])

Es erschien ihm deshalb nöthig, den Versuch mit einer Glasröhre zu wiederholen. 250 Grm. Carbolsäure lieferten einen Theer, von welchem 20 Ccm. als erste Fraction abdestillirt wurden. Nach dem Schütteln mit Kaliauge resultirten 2 Ccm. eines leichtflüssigen Oeles, welches nach Benzol roch,

---

[1]) Ann. Chem. 189, 129.

[2]) Baeyer, Ann. Chem. 140, 296. Reduction von Phenol zu Benol durch Zinkstaub.

und als solches weiter durch Ueberführen in Anilin bestimmt wurde.

Kramers begnügt sich in diesem Falle mit dem qualitativen Nachweis der Bildung von Benzol. Ueber den Umfang derselben besteht angesichts der minimalen Benzolausbeute bei seinem zweiten Versuch gegenüber den im ersten Versuch erzielten 20% vollständige Unklarheit.

Schliesslich ist einer Untersuchung A. W. v. Hofmann's[1]) zu gedenken, welcher das Benzol in einem Theer, erhalten durch Vergasung von Phenol, das durch einen glühenden Flintenlauf geleitet wurde, vergeblich aufzufinden bemüht war.

Dieser negative Befund spricht, gleich dem Ergebniss von Kramers' zweitem Versuch, gegen einen erheblichen Umfang der Benzolbildung, ohne diese ganz auszuschliessen.

Es ist nämlich dabei nicht berücksichtigt, dass das Benzol in merklicher Menge als Zersetzungsprodukt vorhanden sein kann, ohne im Theer einen nennenswerthen Betrag zu erreichen, da es vermöge seiner hohen Dampfspannung zum grössten Theil gasförmig fortgeht.

Zum Belege dieses Verhaltens sei daran erinnert, dass bei der Fabrikation des Leuchtgases 94% Benzol gasförmig im Leuchtgas und nur 6% flüssig im Theer erhalten werden.

Ueberblickt man die Versuche und Darlegungen von Smith, Lewes, Kramers und Hofmann, so erscheint einmal die Phenolvergasung selbst unklar bezüglich ihrer Ergebnisse, andererseits bleibt unaufgehellt, ob Phenol für sich allein vergast dieselben Ergebnisse liefert, wie in Verdünnung mit höheren aliphatischen Kohlenwasserstoffen, wie dies beim Gasöl der Fall ist. Ein Eindringen in diese Materie lässt sich also nur dann erreichen, wenn phenol- und kreosotfreies Gasöl, Phenol und Kreosot für sich allein und in Mischungen zur Vergasung gebracht werden.

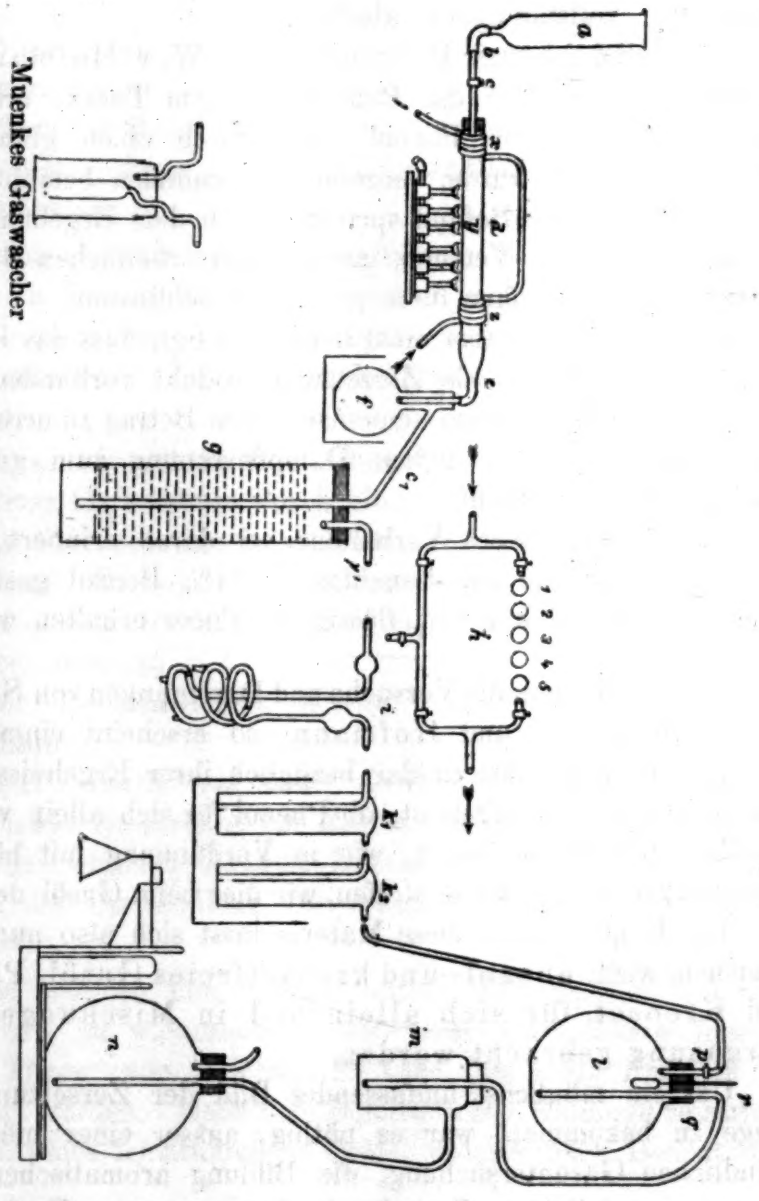
Um ein möglichst umfassendes Bild der Zersetzungsvorgänge zu bekommen, war es nöthig, ausser einer möglichst gründlichen Gasuntersuchung, die Bildung aromatischer Substanzen, speciell der Benzols, in ihrem ganzen Umfang zu verfolgen.

---

[1]) Ann. Chem. 55, 205.

Versuchseinrichtung.

Bei den folgenden Versuchen war die Versuchsanordnung im Wesentlichen stets dieselbe. Ihre Beschreibung soll deshalb der Schilderung der Einzelversuche vorangeschickt werden.



Schema der Versuchsanordnung.[1])

[1]) Die Grösse von Vergasungsraum und Gasbehälter zu der Grösse der übrigen Apparatur verhält sich auf der Skizze wie 1 : 5.

Die benutzte Einrichtung bestand aus fünf Theilen:

1. der Zuflusseinrichtung,
2. dem Vergasungsraum,
3. der Theercondensation,
4. den Absorptionsgefässen,
5. dem Gasbehälter.

Die Zuflusseinrichtung bestand für die bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Materialien — Gasöl, Kreosot und Mischungen beider — aus einer in Cubikcentimeter eingetheilten Röhre *a* (s. Fig.), so dass das verbrauchte Quantum Vergasungsmaterial stets übersehen werden konnte.

Bei den Phenolversuchen fand behufs Flüssighalten des Phenols ein Heiss-Wasser-Trichter Verwendung. Die eigentliche Einflussröhre *c* war mit Glashahn versehen, um zu jeder Zeit einen sicheren Abschluss bewerkstelligen zu können. Die Zuflussregulirung geschah an dem Verbindungsschlauch *b* mittelst eines verstellbaren Quetschhahnes. Das Rohr *c* war am Ausflussende ausgezogen und reichte etwa 4 Cm. weit in den

Vergasungsraum.

Als solcher diente eine 120 Cm. lange und 1,3 Cm. weite eiserne Röhre *d*, welche gegen die Zuflussöffnung 40 Cm., gegen die Ausflussöffnung 10 Cm. über den zum Heizen verwendeten Glaser'schen Ofen hinausragte.

Die Heizlänge betrug also 65 Cm., erfuhr jedoch insofern noch eine Einschränkung, als von den 20 Brenner des Ofens nur 15 brannten, da, von der Zuflussöffnung angefangen, von den ersten 9 Brennern jeweils der zweite ausser Function gesetzt war, und erst die Brenner 10—20 in ununterbrochener Reihe brannten.

Durch diese Einrichtung wurde ein allmähliches Anheizen der zugeführten Materialien erzielt, so dass dieselben schon dampfförmig in den eigentlichen Zersetzungsraum gelangten, und die dort vorhandene Temperatur vollständig für den Zersetzungsprocess zur Geltung kommen konnte. Der Uebergang der Temperatur war also in dem Rohre von *x* bis *y* allmählich steigend, um schliesslich von *y* an gleichmässig hoch zu bleiben. Die Gaszufuhr wurde ausser der Verwendung von gleichviel Brennern noch durch einen zwischen Leitung und Ofen einge-

schalteten Druckregulator constant erhalten und wurde das Vergasungsrohr direct von den Flammen umspült.

Zum Anheizen des Ofens wurde jeweils $^1/_2$ Stunde verwendet. Die Temperaturbestimmung geschah mittelst in schwer schmelzbares Glas eingeschmolzenen Legirungen und Salzen. Die Temperatur lag stets zwischen 700° und 800°, war demnach die gleiche, die in der Praxis der Oelgasindustrie üblich ist.

Der Ofen war vom Oeleinlauf gegen den Gasabfluss hin geneigt im Verhältniss von 3:100.

Zum Schutze der zu beiden Enden des Vergasungsrohres als Verschlussmittel dienenden Kautschuckstöpsel wurde an beiden Rohrenden eine aus Bleiröhren bestehende Kaltwasserkühlung angebracht, welche zugleich auch das austretende Gas so weit abkühlte, dass das aus einer Glastube *e* bestehende Verbindungsstück zwischen Vergasungsraum und Theercondensatior keine erhebliche Erwärmung mehr erlitt. Die

Theercondensation

bestand aus einem etwa 150 Ccm. fassenden Fractionskolben *f* und dem Condensationsthurm *g*. Die Glastube *e* reichte mit ihrem ausgezogenen Ende bis in den kugelförmigen Theil des durch Kältemischung (Eis und Kochsalz) gekühlten Fractionskolbens. Nach Passirung desselben gelangte das Gas durch das Ansatzrohr *c* in den Thurm *g*. Die Rohrmündung befand sich etwa 5 Cm. über dem Boden des Thurmes. Das Gas durchstrich dann den ganzen Thurm von unten nach oben. Der Thurm bestand aus einem Glascylinder von 30 Cm. Höhe und 5 Cm. Weite, in dessen Innerem sich um die Zuflussröhre je 24 vielfach durchlöcherte, den Glaswandungen möglichst anliegende Metallscheiben befanden. Die Löcher deckten einander, so dass das Gas in vielfach wechselnder Richtung durcheinander gegen die Scheiben bewegt wurde. Diese Anordnung bewährte sich recht gut, indem die bei γ den Thurm verlassenden Gase in den meisten Fällen nahezu farblos waren, also alle mechanisch mitgerissenen Antheile abgesetzt hatten.

Die nun folgenden

Absorptionsgefässe

zerfallen in solche für

a) Acetylenbestimmung,
b) Benzolbestimmung.

Erstere waren in dem Umlauf *h* angebracht und bestanden aus fünf Muenke'schen Gaswaschflaschen. 1 bis 3 waren mit concentrirter ammoniakalischer Silbernitratlösung, 4 mit Schwefelsäure von 50° Bé, 5 mit Schwefelsäure von 15° Bé beschickt. Letztere zwei Flaschen und die nun folgenden Benzolabsorptionsgefässe waren mit Ausnahme einer mit Paraffinöl gefüllten Winkler'schen Schlange *i* mit Eis gekühlt. Die Schlange diente hauptsächlich zur Beobachtung der Gasentwicklung, nach deren Geschwindigkeit die Oelzufuhr geregelt wurde. Von k_2 gelangte das Gas in den etwa 60 Lit. haltenden als

Gasometer

dienenden Glasballen *l*, durch dessen Stopfen Zuflussrohr *p*, Abflussrohr *q* und Thermometer *r* geführt waren. Das aus *l* abfliessende Wasser wurde, nach Passirung der zur Zugregulirung eingeschalteten Flasche *m* mit Ueberlauf, in Ballon *n* aufgefangen. Nach Beendigung des Versuches wurde der Druck in *l* und *m* durch einfliessendes Wasser dem Atmosphärendruck gleich gemacht, auch der Ausgleich der Temperatur in *l* mit der des Arbeitsraumes abgewartet, und alsdann das Gasvolumen in *l* durch Wägung des Ballons, dessen Gewicht in mit Wasser gefülltem Zustand bekannt war, bestimmt.

Zur Vermeidung von Verlusten an Gasbestandtheilen durch Absorption im Sperrwasser kam bei allen Versuchen dasselbe Sperrwasser, das sich bereits bei den Vorversuchen mit den Gasbestandtheilen gesättigt hatte, zur Verwendung.

Versuche mit Gasöl.

Zu diesen Versuchen diente ein Braunkohlentheeröl der A. Riebeck'schen Montanwerke zu Webau, welchem in der Fabrik mit Natronlauge von 40° Bé die Hauptmenge der Phenole entzogen worden war. Um nun ein möglichst kreosotfreies Oel zu erhalten, wurden 800 Ccm. Oel noch zweimal mit je 200 Ccm. Natronlauge von 40° Bé ausgeschüttelt, wobei sich bei der ersten Ausschüttelung eine Kreosotnatriumschicht von 20 Ccm., bei der zweiten eine solche mit 10 Ccm. ergab,

im Ganzen also noch 3,74 Vol.-Proc., entsprechend 3,96 Gew.-Proc. Kreosot entfernt wurden.

Das nun kreosotfreie Oel hatte bei 17,5° ein spec. Gew. von 0,881 und bei 20° eine Viscosität von 1,68 (Engler). Die Farbe war dunkelrothbraun, der Entflammungspunkt lag bei 115°, der Entzündungspunkt bei 142°. Die Normaldestillation ergab folgende Zahlen:

Anfang der Destillation bei 220°.

Es destillirten über:

bis 300°	38 %
von 300°—360° . . .	50 „
von 360°—380° . . .	8 „
Rückstand und Verlust	4 „
Summe	100 %

Schon bei 360° fing die Zersetzung an, es entwickelten sich dunkelbraune Dämpfe unter Abscheidung von Kohle in dem Kolben. Das letzte Destillat war merklich schwerer als die vorherigen Fractionen. Im Kolben blieb eine schwarze, halbfeste Masse zurück.

Bei einem Vorversuch wurden die Oeldämpfe durch ein Eisenrohr geleitet, dessen Temperatur unter 620° lag; es fand hierbei eine so geringe Zersetzung statt, dass der grösste Theil des Oeles sich wieder unverändert in den Theercondensationsgefässen fand, deshalb wurde bei den folgenden Versuchen die Temperatur höher gewählt.

1. Versuch.

Zur Vergasung kamen 106 Grm. Gasöl. Im Verlauf von 3 Stunden wurden 47,345 Lit. Gas bei 760 Mm. erhalten; dies entspricht einer Gasproduktion von 236 Ccm. pro Minute, respective 3,94 Ccm. pro Secunde. Aus dem Vergasungsrohr entquollen dunkenrothbraune Wolken, die hellbraun aus dem Condensationsthurm in die Absorptionsgefässe, farblos aus diesen in die Gasbehälter übergingen.

Die Bilanz des Versuches ergab:

Theer- und Paraffinölcondensat	52,9 %
Gasgewicht	47,0 „
Verlust	6,1 „
Summe	106,0 %.

Es wurden sonach 94,05% des Ausgangsmaterials wieder gewonnen.

Von den Produkten des Zersetzungsversuches wurde hier, wie in den folgenden Fällen, zuerst das erhaltene Gas der Untersuchung unterworfen. Die Ausführung der Analyse geschah mittelst der Bunte'schen Bürette nach der für Leuchtgasuntersuchung üblichen Methode. Bei den Olefinen wurden ausser der Absorption mit Brom in wässriger Lösung auch einige Controllbestimmungen mit der Hempel'schen Schwefelsäure-Pipette ausgeführt. Dabei wurde eine rauchende Schwefelsäure von so hohem Anhydridgehalt benutzt, dass sie bei Zimmertemperatur gerade flüssig blieb.

Sauerstoff wurde mit alkalischer Pyrogallollösung, Kohlenoxyd mit salzsaurer Kupferchlorürlösung bestimmt. Die nach beiden Methoden erzielten Ergebnisse waren übereinstimmend. In dem verbleibenden Gasrest wurde der Wasserstoffgehalt durch fractionirte Verbrennung bestimmt, die Kohlenwasserstoffe durch Explosion in der Bunte-Bürette.

Nach der Explosion wurden die drei Werthe für Kohlensäure, Contraction und Sauerstoffverbrauch getrennt bestimmt, indem zunächst die bei der Verbrennung entstandene Contraction, alsdann die Summe der Contraction plus der gebildeten Kohlensäure, schliesslich der Sauerstoffrest im Gase ermittelt wurde. Aus dem Sauerstoffrest und dem zugesetzten Luftvolumen wurde der Sauerstoffverbrauch des verbrannten Gases abgeleitet.

Von diesen Werthen fällt der erstere den zwei anderen gegenüber wegen der leichten Absorbirbarkeit der Kohlensäure im Wasser leicht zu gross aus, es wurde deshalb die Bestimmung der Kohlensäure in der Weise vorgenommen, dass nach der Explosion zunächst so viel Wasser von unten her eingelassen wurde, als vermöge des in der Bürette herrschenden Vacuums einzutreten vermochte, darauf wurden noch 0,5—1 Ccm. Wasser nachgedrückt. Da erfahrungsgemäss die hängende Wassersäule in der Bürette bei dem Gasinhalt von ca. 80 Ccm. und weniger eine Volumenvergrösserung von 0,7—1,2 Ccm. veranlasst, so bestand sonach jeweils nur noch ein ausserordentlicher kleiner Minderdruck, entsprechend etwa 0,2 Cm. und weniger in der Bürette, welche durch Oeffnen des oberen

Hahnes und Einströmen einiger Tropfen Wasser von oben ausgeglichen wurde. Das längs der Wände herabrieselnde Wasser, welches Veranlassung zur Absorption von Kohlensäure giebt, war also auf ein Minimum beschränkt. Die Kohlensäure wurde mit etwas Kalilauge, der Sauerstoffrest in einem Hempel-Apparat mittelst Phosphor bestimmt, der in dem Gasrest vorhandene Stickstoff wurde aus der Differenz der ermittelten Gasrestbestandtheile gegen das angewandte Gasrestvolumen berechnet.

Das untersuchte Gas hatte folgende Zusammensetzung:

Kohlensäure CO_2	0,1	Vol.-Proc.
Schwere Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}	36,0	„
Sauerstoff O	1,6	„
Kohlenoxyd CO	1,6	„
Wasserstoff H	8,9	„
Methan und Homologe C_nH_{2n+2} .	45,5	„
Stickstoff N	6,3	„
	100,0	Vol.-Proc.

Eine weitere Aufklärung erfährt diese Gaszusammensetzung:

1. Durch die Bestimmung des Vertheilungsverhältnisses der Paraffine aus dem spec. Sauerstoffverbrauch.

2. Durch die Berechnung der mittleren Molekulargrösse der Olefine.

Das Volumen der Gesammtkohlenwasserstoffe im Gasrest wird abgeleitet aus der Differenz, welche sich ergiebt, wenn von dem zur Explosion angewendeten Gasquantum der aus der fractionirten Verbrennung ermittelte Wasserstoff und der durch Explosion des Gasrestes sich ergebende Stickstoff abgezogen wird. Es bestanden 100 Ccm. Gasrest nach Abzug von 14,6 Ccm. Wasserstoff und 10,5 Ccm. Stickstoff aus 74,9 Ccm. Kohlenwasserstoffen nach der Formel: Volumen der Paraffine = Volumen des Gasrestes — (H + N).

Weiter wurde die Gesammt-Menge Sauerstoff ermittelt, welche übrig bleibt, wenn von dem ganzen Sauerstoffverbrauch (VO) diejenige Menge Sauerstoff abgezogen wird, welche zur Verbrennung des gasförmigen Wasserstoffes gedient hat.

$$O = VO - (VO \text{ für } H)$$
$$O = 16{,}09 - (0{,}73) = 15{,}36.$$

Das Verhältniss dieses Sauerstoffverbrauches für die Verbrennung der Paraffine zu dem Volumen der Paraffine ergiebt den

specifischen Sauerstoffverbrauch,

also 1 Ccm. Paraffine brauchen demnach an:

$$O = \frac{VO - (VO \text{ für } H)}{\text{angewendetes Gas} - (H + N)},$$

$$O = \frac{16{,}09 - 0{,}73}{10 - (1{,}46 + 1{,}05)} = 2{,}05.$$

d. h. 1 Ccm. Paraffine brauchen zur Verbrennung 2,05 Ccm. Sauerstoff.[1])

Nun lassen sich für ein gegebenes Volumen und einen gegebenen Sauerstoffverbrauch pro Volumeinheit sehr verschiedene Grenzkohlenwasserstoffgemische von gleichem Gewicht angeben. Da es sich aber hier in den durch verschiedene Flüssigkeiten gewaschenen Gasgemischen wahrscheinlich um die niedersten Glieder der Paraffinreihe handelt, so wurden die erhaltenen Paraffine als ein Gemisch von Methan und Aethan angesprochen.

Berechnet man nun aus dem oben erhaltenen specifischen Sauerstoffverbrauch 2,05 nach der Formel

$$2CH_4 + 2C_2H_6 = 2{,}00$$
$$2CH_4 + 3{,}5C_2H_6 = 2{,}05$$

dasjenige Vertheilungsverhältniss zwischen Methan und Aethan, welches zu dem beobachteten specifischen Sauerstoffverbrauch führt, so findet man in 100 Thln. der Kohlenwasserstoffe

96,7 Methan,
3,3 Aethan.

Ueberträgt man dieses auf die angewendeten 10,0 Ccm. Gasrest, welche 7,49 Grenzkohlenwasserstoffe enthalten, so setzen sich diese zusammen aus:

---

[1]) Wenngleich diese kleine Abweichung von 0,05 in die Versuchsfehlergrenze fällt, so wurden dennoch die in dieser Hinsicht erhaltenen Resultate beibehalten, weil die Abweichung sich nur bei den mit Gasöl ausgeführten Versuchen zeigt, während sie bei den reinen Phenol- und Kreosot-Versuchen, woselbst ja die Bildung von höheren gasförmigen Homologen des Methans aus der Art der Zersetzung ausgeschlossen erscheint, fehlt.

0,25 Aethan,
7,24 Methan,
1,46 Wasserstoff,
1,05 Stickstoff.

60,7 Ccm. Gasrest enthalten also:

1,52 Ccm. Aethan,
43,95 „ Methan,
8,86 „ Wasserstoff,
6,37 „ Stickstoff.

Die ganze Zusammensetzung des Gases stellt sich demnach wie folgt:

Kohlensäure	0,1	Vol.-Proc.
Schwere Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}	36,0	„
Kohlenoxyd CO	1,6	„
Wasserstoff H	8,8	„
Methan CH_4	43,9	„
Aethan C_2H_6	1,6	„
Stickstoff N	0,4	„
Luft	7,6	„
	100,0	Vol.-Proc.

Aus diesen Resultaten lässt sich noch mit Hülfe des spec. Gew. des Gases das mittlere Molekulargewicht der Olefine und deren Litergewicht berechnen.

Das spec. Gew. des Gases wurde mittelst des Bunsen-Schilling'schen Apparates bestimmt; die hierbei erhaltenen Werthe, welche für das spec. Gew. feuchten Gases gegen feuchte Luft gelten, wurden nach der von Haber corrigirten Slaby'schen Formel[1]) für trocknes Gas berechnet, was in folgendem Beispiel ausgeführt sei:

Ausflussgeschwindigkeit für Luft 100,5,
„ „ „ Gas 89,0,

bei 737 Mm. atmosphärischem Druck und 13,1°, also spec. Gew. des feuchten Gases gegen feuchte Luft $= \frac{89^2}{100{,}5^2} = 0{,}7842$.

Dieses Gas steht im Schilling'schen Apparat ausser dem Atmosphärendruck 737 Mm. noch unter dem durch die Wasserfüllung bedingten Wasserdruck, welcher sich beständig

[1]) Dr. Fr. Haber, Experimental-Untersuchungen über Zersetzung und Verbrennung von Kohlenwasserstoffen. München 1896, R. Oldenbourg. S. 22.

verändert. Es wird deshalb das Mittel der Druckhöhen in Rechnung gezogen. Dieses entspricht 17,5 Cm. Wasserdruck gleich 13 Mm. Quecksilberdruck.

Der Gesammtdruck im Schilling'schen Apparat beträgt also

$$737 \text{ Mm.} + 13 \text{ Mm.} = 750 \text{ Mm.}$$

Unter Abzug der Wasserdampftension bei 13,1° und 750 Mm. Druck resultirt der Partialdruck der trocknen Luft zu

$$750 - 11{,}2 = 738{,}8 \text{ Mm.}$$

Das Gewicht eines Liters trockner Luft bei 13,1° und 738,8 Mm. ist, da derselbe bei 0° 760 Mm. 1,293909 Grm. pro Liter wiegt:

$$1{,}293909 \cdot \frac{273}{273 + 13{,}1} \cdot \frac{738{,}8}{760} = 1{,}199 \text{ Grm.}$$

Das Gewicht des Wasserdampfes bei 13,1° und 11,21 Mm. beträgt, da 1 Lit. bei 0° 760 Mm. = 0,80458 Grm. wiegt:

$$0{,}80458 \cdot \frac{273}{273 + 13{,}1} \cdot \frac{11{,}21}{760} = 0{,}0113.$$

Das Litergewicht der feuchten Luft im Schilling'schen Apparat ist also:

Gewicht der trocknen Luft	1,199
Gewicht des Wasserdampfes	0,011
	1,210.

Das Litergewicht des feuchten Gases unter gleichen Verhältnissen:

$$\frac{89^2}{100{,}5^2} \cdot 1{,}210 = 0{,}9489 \text{ Grm.}$$

Gewicht des trocknen Gases = 0,9489 − 0,0113 = 0,9376 Grm., also das spec. Gew. des trocknen Gases gegen trockne Luft

$$= \frac{0{,}9489 - 0{,}0113}{1{,}199} = 0{,}7820,$$

folglich das Litergewicht des trocknen Gases

$$= 0{,}7820 \,.\, 1{,}293909 = 1{,}012 \text{ Grm.}$$

Nun enthalten aber 1000 Lit. trocknes Versuchgas:

Kohlensäure CO_2	1,4 Lit.
Schwere Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}	360,0 „
Sauerstoff O	15,8 „
Kohlenoxyd CO	15,8 „
Wasserstoff H	88,6 „
Methan CH_4	439,5 „
Aethan C_2H_6	15,2 „
Stickstoff N	63,7 „.

Die Litergewichte dieser Bestandtheile bei 0° 760 Mm. sind, mit Ausnahme der schweren Kohlenwasserstoffe, resp. Olefine, bekannt. Multiplicirt man nun obige Anzahl Liter mit dem entsprechenden Gewicht eines Liters bei 0° 760 Mm. z. B. CO_2 $1{,}4 \times 1{,}96633 = 2{,}75$,
so resultirt nach Abzug der Summe des Gewichts der bekannten Gasbestandtheile vom Litergewicht des trocknen Gases das Litergewicht der Olefine.

1000 Lit. trocknes Gas wiegen	1012 Grm.
Gesammtgewicht der Gasbestandtheile ohne Olefine	467 „
also Gewicht der 360 Lit. Olefine = ...	545 Grm.

1 Lit. Olefine wiegt also $\frac{545}{360} = 1{,}514$ Grm.

Daraus ergiebt sich das mittlere Molekulargewicht der Olefine, 1 Lit. Wasserstoff zu 0,089596 gerechnet = 33,80, was darauf hindeutet, dass der grösste Theil der Olefine aus Aethylen (Molekulargewicht 28,0) besteht.

Bei Aufstellung der Bilanz des Versuches ist es erforderlich, nur die thatsächlich bei der Vergasung entstandenen gasförmigen Produkte in Rechnung zu ziehen. Es ist zu berücksichtigen, dass zu Beginn des Versuches alle Vorlagen mit Luft, zu Ende desselben mit Zersetzungsgasen gefüllt sind.

In den Gasometer wurde also ein gewisses Volumen Luft geführt, dafür aber in den Vorlagen ein gleiches Volumen Gas zurückgelassen. Das Gasgewicht bedarf der Correctur.

Jene bei der Analyse gefundenen 7,6% Luft müssen vom Volumen und ihr Gewicht von dem Gewicht von 1000 Lit. Gas abgezogen werden.

1000 Lit. Gas wiegen	1012,00 Grm.
—76 „ Luft (76 . 1,2939) . .	—98,33 „
924 Lit. luftfreies Gas wiegen =	913,67 Grm.

1000 Lit. luftfreies Gas wiegen somit 988,79 Grm.,
1 Lit. also 0,98879 Grm.;
erhalten wurden aber 47,345 Lit. bei 0° 760 Mm.

Gesammtgasgewicht also $47{,}345 \times 0{,}98879 = 46{,}81$ Grm.

Die procentuale Zusammensetzung des luftfreien Gases ist folgende:

Kohlensäure CO_2		0,1	Vol.-Proc.
Aethylen und Homologe C_nH_{2n}		39,0	„
Kohlenoxyd CO		1,7	„
Wasserstoff H		9,6	„
Paraffine	47,6 Methan 1,6 Aethan C_nH_{2n+2}	49,2	„
Stickstoff N		0,4	„
		100,0	Vol.-Proc.

Hieraus und aus dem corrigirten Gewicht berechnen sich folgende Gewichte der Einzelbestandtheile:

Aethylen und Homologe C_nH_{2n}		27,93	Grm.
Kohlenoxyd CO		1,00	„
Wasserstoff H		0,40	„
Paraffine	Methan 16,11 Aethan 1,04 C_nH_{2n+2}	17,15	„

erhalten bei einer Vergasung von 106 Grm. Oel.

100 Grm. Oel liefern sonach

Aethylen und Homologe C_nH_{2n}	27,60	Grm.
Kohlenoxyd CO	0,95	„
Wasserstoff H	0,38	„
Methan und Homologe C_nH_{2n+2}	16,18	„
	45,11	Grm.

Mit diesen Resultaten fand die volumetrische Gasanalyse ihren Abschluss.

Nun galt es, noch zwei speciell leuchtkräftige Gasbestandtheile, das Acetylen und das Benzol, zu bestimmen, welche beide gegen Absorptionsmittel empfindlich sind.

Ueber das Acetylen, das in neuerer Zeit besonderes Interesse auf sich gezogen hat, wurde ausser Ausbeutebestimmungen von Calciumcarbidsorten verschiedener Fabriken und Untersuchungen des hierbei erhaltenen Acetylens auf Reinheit speciell noch die Absorbirbarkeit in Wasser, conc. Kochsalzlösung und Paraffinöl bestimmt.

Ausgeführt wurden diese Absorptionen mit 97—98proc. Acetylengas. Fractionirt vorgenommene Sättigungen zeigten, dass gleich nach dem ersten Durchleiten von etwa 15 Lit. Gas die Hauptmasse des Acetylens absorbirt war.

100 Ccm. ausgekochtes destillirtes Wasser lösen bei:

1. 19,5° und 755 Mm. Barometerstand 97,47 Volumen Acetylen = 0,105 Grm., entsprechend 90,36 Volumen von 0° 760 Mm.

2. 12° und 755 Mm. Barometerstand 106,61 Volumen = 0,118 Grm., entsprechend 101,54 Volumen von 0° 750 Mm.

100 Ccm. conc. Kochsalzlösung von 1,21 spec. Gew. lösen bei:

1. 18° und 751 Mm. Barometerstand 20,40 Volumen Acetylen = 0,021 Grm., entsprechend 18,93 Volumen bei 0° 760 Mm.

2. 12° und 755 Mm. Barometerstand 21,0 Volumen = 0,023 Grm., entsprechend 20 Volumen von 0° 760 Mm.

3. 0° und 743 Mm. Barometerstand 22,0 Volumen = 0,025 Grm., entsprechend 21,53 Volumen von 0° 760 Mm.

100 Ccm. Paraffinöl lösen bei:

0° und 755 Mm. Barometerstand 103,88 Volumen Acetylen = 0,120 Grm., entsprechend 103,3 Volumen von 0° 760 Mm.

Die Versuche zeigen, dass die Absorption des Acetylens durch Wasser[1]) und Paraffinöl eine beträchtliche ist, und auch bei Beurtheilung von Gasen, welche lange Zeit über Wasser gestanden, oder durch Paraffinöl gewaschen wurden, in Betracht zu ziehen ist.

Es empfiehlt sich, stets conc. Kochsalzlösung statt Wasser als Sperrflüssigkeit bei Arbeiten mit Acetylengas zu benutzen, da das Absorptionsvermögen der Kochsalzlösung für Acetylen fünfmal geringer als das des Wassers ist.

Behufs Bestimmung des Acetylens wurde nun ein aliquoter Theil des Gases während der Entwicklung durch die in der Apparatur eingeschalteten speciellen Acetylenabsorptionsgefässe geleitet. Das abgeschiedene Acetylensilber wurde als Chlorsilber bestimmt. Das durch diese Absorptionsgefässe geleitete Gasquantum wurde aus dem vom Gasometer abfliessenden Wassergewicht unter Berücksichtigung der Temperatur und des Barometerstandes berechnet.

Der durch Theer verunreinigte Acetylensilber-Niederschlag der Flaschen 1—3 wurde quantitativ auf einem Filter gesammelt und sorgfältig ausgewaschen, hierauf das Filter mit Niederschlag in einem Becherglas mit verdünnter Salzsäure

[1]) Berthelot, Ann. Chim. Phys. 1866, 9, 425, sagt, dass Wasser von 18° etwa das gleiche Volumen Acetylen aufnimmt, welches Resultat sich mit dem meinigen deckt.

etwa auf 60°—70° einige Zeit erwärmt, wobei sich das Acetylensilber in Chlorsilber und Acetylen umsetzte.[1]) Der ganze Inhalt des Becherglases wurde auf einem Filter gesammelt, das Chlorsilber mit wenig verdünntem Ammoniak ausgezogen, im Filtrat mit Salpetersäure gefällt und gewogen.

Gefunden wurden 0,032 Grm. Chlorsilber in 7,409 Lit. Versuchsgas von 0° 760 Mm. Die 47,345 Lit. Gas von 0° 760 Mm. würden also 0,2045 Grm. AgCl geben, welche 15,91 Ccm. Acetylen von 0° 760 Mm. entsprechen, das Versuchsgas enthielt somit 0,031 Vol.-Proc. Acetylen, was auf 100 Grm. vergastes Oel berechnet einer Ausbeute von 0,0175 Gew.-Proc. entspricht.

Behufs Gewinnung des Benzols, welches sich, wie früher gesagt, im Theer und im Paraffinöl findet, wurden Theer und Paraffinöl wiederholt auf 120° erhitzt und so die bis zu dieser Temperatur flüchtigen Bestandtheile abfractionirt.

Der dünnflüssige Theer, welcher sich zum grössten Theil in dem als erste Theervorlage dienenden Fractionskolben fand, hatte ein Gesammtgewicht von 49 Grm., wovon bis 120° 9,592 Grm., also nicht ganz 20%, flüchtig waren.

Der Rest wurde in Chloroform gelöst und mit viel Petroläther versetzt, wodurch sich eine körnige Masse abschied, welche auf einem Filter gesammelt, mit Petroläther ausgewaschen und schliesslich getrocknet wurde.

Das so erhaltene Produkt (6 Grm.) zeigte sich als ein feines, leicht zerreibliches Pulver, offenbar ein Gemisch hochmolekularer Kohlenwasserstoffe, unter denen Naphthalin sich durch seinen Geruch zu erkennen gab, und auch gelegentlich in kleinen Krystallen isolirt wurde. Ueber die weiteren Bestandtheile liess sich nichts ermitteln.

Das Paraffinöl, welches auf drei Absorptionsflaschen vertheilt war, zeigte eine Gesammtzunahme von 5,7 Grm., die überwiegend auf Benzol zurückzuführen war. Beim Abfractioniren konnten 3,958 Grm. eines hellgelben Destillates von schwach brenzlichem Geruche erhalten werden.

Beim Erhitzen des Paraffinöls zeigt sich schon bei 30° beginnend eine starke Gasentwickelung, herrührend von im

[1]) Das Erwärmen findet statt, um das vom Theer umgebene Acetylensilber der Salzsäure zugänglich zu machen.

Paraffinöl absorbirten Gasen. Bemerkenswerthe Abscheidung von flüssigen Condensationsprodukten unterhalb der Siedetemperatur des Benzols konnte nicht beobachtet werden, somit war Bildung höherer Homologen des Methans z. B. Butane, Pentane, Hexane, dann auch solche des Aethylens, z. B. Amylene, Hexylene etc., in erwähnenswerthem Umfange nicht zu erkennen.[1]) Die von Paraffinöl bis 120° abfractionirten 3,958 Grm. wurden mit den bis zur gleichen Temperatur flüchtigen Antheilen des Theers 9,592 Grm. vereinigt und getrocknet.

Diese gelbliche, leicht bewegliche Flüssigkeit besass das specifische Gewicht = 0,801. Davon wurden zur Benzolbestimmung 8 Grm. nach und nach in Salpeterschwefelsäure eingebracht und das Ganze langsam auf 90° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Nitrirgemisch mit viel Wasser versetzt, neutralisirt und das Nitrobenzol quantitativ mit Wasserdampf abgeblasen. In dem Destillirkolben verblieben 1,85 Grm. einer braunen, siegellackartigen, offenbar verharzten Masse.

Das übergegangene Nitrobenzol wurde mit Aether vollständig ausgezogen, mit Chlorcalcium getrocknet, der Aether abdestillirt und der Rückstand gewogen.

Um einen etwaigen Vorlauf aufzufinden, wurde der ganze Rückstand erhitzt; es ging unter 120° eine kleine Menge von Verunreinigungen (0,281 Grm.) über, worauf das Thermometer plötzlich bis zum Siedepunkt des Nitrobenzols stieg. Der nun verbleibende Rückstand wurde als Nitrobenzolausbeute angesehen und betrug 5,766 Grm., woraus sich 3,656 Grm. Benzol berechneten. Das Gesammtdestillat enthielt zusammen 6,185 Grm. Benzol. Die Ausbeute aus 100 Grm. Gasöl betrug sonach 5,84 Grm. Benzol.

Auf das erhaltene Gasvolumen bezogen, würde dieses ursprünglich 3,74 Vol.-Proc. Benzoldampf enthalten haben, wovon

[1]) Nach Lewes, Journ. für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung 1893, 497, lassen sich die höheren Glieder der Methanreihe durch Absorption in Parafinöl condensiren. Aus von mir in dieser Richtung angestellten Versuchen hat sich ergeben, dass das Absorptionsvermögen des Paraffinöls gegenüber dampfförmigen Paraffinen hinter dem gegen Benzol zurücksteht; Versuche mit Gasolin (Fraction 55°—80°), bei welchem Luft bei Zimmertemperatur durch Gasolin geleitet und das Gasgemenge durch Paraffinöl geführt wurde, zeigten, dass etwa 70% vom Gasolindampf in das Paraffinöl aufgenommen wurden.

sich etwa zwei Drittel in Theer und ein Drittel im Paraffinöl fanden.

Die Olefinbestimmung im Destillat geschah durch Titration mit Brom.

Halbgesättigtes Bromwasser, dessen Titer zu Beginn und Schluss der Olefinbestimmung festgestellt war, wurde portionenweise mit 1 Ccm. Destillat in einem graduirten 100 Ccm.-Cylinder unter sorgfältiger Abkühlung auf 0° geschüttelt und zwar so lange, bis rasche Entfärbung nicht mehr stattfand. 1 Ccm. Destillat verbrauchte jeweils 0,01974 Grm. Brom, was auf das ganze erhaltene Quantum (16,91 Ccm.) 0,3338 Grm. entspricht, d. h. 100 Grm. Gasöl lieferten so viel bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Olefine, dass zu deren Bromirung 0,315 Grm. erforderlich sind.

Zum Schlusse wurde noch in einem Theil des Gases (16,660 Lit. von 0° 760 Mm.) eine Schwefelbestimmung nach der von Drehschmitt[1]) empfohlenen Methode ansgeführt.

Es ergab sich auf 100 Grm. Gasöl berechnet eine Ausbeute von 0,209 Grm. Schwefel, welcher in Form von gas- und dampfförmigen Verbindungen vorhanden ist.

Die photometrische Untersuchung der Gase fand ihre Ausführung auf einer Elster'schen Photometerbank mit einem Lummer-Brodhun'schen Photometerkopf. Die Gleichmässigkeit des Druckes der zu photometrirenden Gase wurde an einem Recknagel'schen Differenzialmanometer controllirt, die Art der Brenner dem jeweils zu untersuchenden Gase angepasst.

Ein Oelgasschnittbrenner ergab bei:

Stundenconsum in Lit.	Druck in Mm.	Hefnerlichte	Hefnerlichte pro 150 Lit. Stundenconsum	Literverbrauch pro eine Hefnerlicht-Stunde
46	19	10	32,6	4,6
58	23	13,2	34,1	4,3
22	15	5,5	37,5	4,0
40	18	10,2	38,2	3,9
Ein Zweilochbrenner ergab bei:				
29	12	7,2	37,2	4,0

[1]) Journ. für Gasbeleuchtung u. Wasserversorgung 1888, 422.

Nachdem in dieser Weise ein Bild der Vergasungsvorgänge beim Gasöl gewonnen war, wurde ein Gemisch von 90% Phenol und 10% Gasöl in gleichartiger Weise zersetzt.

Das Gasöl sollte dem Zwecke dienen, das Phenol flüssig zu erhalten, erfüllte diesen aber nur ungenügend. Bei den späteren Versuchen wurde deshalb das Phenol ohne Gasölzusatz durch Wärme flüssig gehalten.

Der folgende Versuch ist nur als ein orientirenden anzusehen.

Innerhalb 5 Stunden 20 Minuten wurden 230 Grm. obigen Vergasungsmaterials durch das auf etwa 800° erhitzte Rohr geleitet und hierbei eine Ausbeute von 43,750 Lit. Gas von 0° 760 Mm. erzielt.

Die Farbe der gasförmigen Zersetzungsprodukte war vor der Theercondensation anfangs dunkelbraun, später schmutzigweiss.

Die Zusammensetzung war folgende:

Kohlensäure CO_2	0,2	Vol.-Proc.
Schwere Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}	23,2	„
Kohlenoxyd CO	25,6	„
Wasserstoff H	16,1	„
Paraffine C_nH_{2n+2}	21,0	„
Luft	13,9	„
	100,0	Vol.-Proc.

Das Paraffinöl mit einer Zunahme von 7,6 Grm. ergab 3,9 Grm. bis 120° flüchtige Destillate, der Theer 7,6 Grm., in Summa also 11,5 Grm. vom spec. Gew. 0,9096; aus diesem wurden 4,81 Grm. Benzol abgeschieden.

Bei der weiteren fractionirten Destillation des Theers konnten aus der zwischen 170° und 190° übergehenden Fraction 138,2 Grm. nahezu reines Phenol wieder gewonnen werden. Auch in den vor- und nachher übergehenden Antheilen, den Fractionen 120°—170° und 193°—210° wurde noch Phenol krystallinisch abgeschieden. Die Zersetzung war also eine sehr unvollkommene, da mehr als die Hälfte des Phenols unverändert geblieben war.

Wie aus den späteren Untersuchungen hervorgeht, war bei diesem Versuch hauptsächlich das Gasöl zersetzt worden, was zur Bildung verhältnissmässig grosser Mengen von Aethylen

führte, während bei reinem Phenol die Aethylenbildung verschwindend ist.

Die Acetylenbestimmung, welche bei ruhigem Verlauf des Versuches zur Ausführung kam, ergab einen Gehalt von nur 0,12 Vol.-Proc. in dem Gase.

Die Leuchtkraft des Gases konnte mit dem Oelgasschnittbrenner und Zweilochbrenner nicht bestimmt werden, dagegen wurde mit einem 5 *c b f* Brenner (Braybrenner) bei einem Consum von 75 Lit. pro Stunde und 16 Mm. Druck eine schöne weisse Flamme mit breiter, leuchtender Zone von 12 Hefnerlichte Leuchtkraft erhalten. Bei gleichem Consum lieferte ein 8 *c b f* Brenner 15 Hefnerlichte, ein 1 *c b f* Brenner nur 1,5 Hefnerlichte.

Die grossen Mengen Kohlenoxyd, Wasserstoff und Methan bedingen bei diesem Gase eine geringere Leuchtkraft; an dem Auftreten des Kohlenoxydes ist die Mitzersetzung von Phenol qualitativ zu erkennen.

Versuche mit Phenol.

Reines krystallisirtes Phenol (Schmelzpunkt 41° und Siedepunkt 178°—182°) wurde im Heisswassertrichter geschmolzen und lief in dünnem Strahl in die Zersetzungsröhre ein. Die Vergasung verlief anfänglich regelmässig, innerhalb zwei Stunden 50 Minuten wurden 75 Grm. Phenol vergast. Gegen Ende des Versuches trat öftere Unterbrechung der Gasentwicklung auf, bis dieselbe nach kurzem völlig aufhörte. Beim Oeffnen des Rohres nach Beendigung des Versuches zeigte sich, dass dasselbe mit russartig abgeschiedener Kohle vollständig verstopft war. Die Gasausbeute betrug 52,170 Lit. von 15° 759 Mm. Atmosphärendruck, entsprechend 48,606 Lit. von 0° 760 Mm.; es wurden sonach in der Sekunde 4,7 Ccm. permanente Gase entwickelt. Die gasförmigen Zersetzungsprodukte zeigten bei Beginn des Versuches schmutzig-weisse Farbe, nach kurzem jedoch traten farblose Gase auf, so dass der Vergasungsprocess nur noch an der Bewegung der Absorptionsflüssigkeiten erkannt werden konnte.

Das spec. Gew. des Gases wurde feucht gegen feuchte Luft bei 14,3° und 741 Mm. zu 0,4403 ermittelt, woraus sich das Litergewicht des trocknen Gases zu 0,5618 Grm. berechnet.

Die Zusammensetzung des Gases war folgende:

		Berechn. auf luftfr. Gas
Kohlensäure CO_2 .	0,2 Vol.-Proc.	
Aethylen C_nH_{2n} . .	1,2 „	1,3 Vol.-Proc.
Kohlenoxyd CO . .	28,4 „	30,8 „
Wasserstoff H . . .	54,4 „	58,9 „
Methan C_nH_{2n+2} . .	8,3 „	9,0 „
Luft	7,5 „	—
	100,0 Vol.-Poc.	100,0 Vol.-Proc.

Der Theer, im Ganzen 13 Grm., fand sich ausschliesslich in dem Kolben unmittelbar hinter dem Zersetzungsrohr; derselbe war dünnflüssig und durch suspendirte Kohlen dunkel gefärbt.

Die fractionirte Destillation ergab 2,7 Destillat bis 120°; der Rest des Theeres zeigte nach längeren Stehen keine Ausscheiduug von festem Phenol. Erhebliche Mengen unzersetzten Ausgangsmaterials waren also nicht vorhanden.

Ausfällung des in Chloroform gelösten Theeres mit Petroläther lieferte nur 0,25 Grm. eines festen Körpers, was auf geringe Bildung höherer Kohlenwasserstoffe hindeutet.

Aus dem Paraffinöl wurden 4,8 Grm. Destillat erhalten, welche mit dem Theer vereinigt und getrocknet im Ganzen 5,9 Grm. einer gelben, schwach nach Phenol riechenden Flüssigkeit lieferten, in welcher 3,32 Grm. Benzol ermittelt wurden.

Die Bestimmung der Olefine im vereinigten Theer- und Paraffinöldestillat (Fraktion bis 120°) war in Folge Bildung von geringen Mengen Tribromphenol nicht auszuführen.

Zum Schlusse sei noch des bei diesem Versuche als Hauptprodukt auftretenden russartig ausgeschiedenen Kohlenstoffes gedacht. Derselbe füllt den ganzen stark erhitzten Vergasungsraum in Form eines selbst für Gase undurchlässigen Pfropfens aus; gewonnen wurden von diesem Russ im Ganzen 21,8 Grm.

Aus 75 Grm. vergastem Phenol wurden also erhalten 67,65 Grm. Zersetzungs-Produkte, was einer Ausbeute von 90,60% entspricht.

Der Verlust beträgt somit 10%. Derselbe ist hauptsächlich dem Russ zuzurechnen, der nicht quantitativ bestimmt wurde. Soweit er in den Theervorlagen vorhanden war, blieb er ganz unberücksichtigt. Die in dem eisernen Vergasungsrohr

sitzenden Antheile konnten nicht vollständig zur Wägung gebracht werden.

I. Versuch. 75 Grm. vergastes Phenol lieferten	Grm.	Die nebenst. Ausbeute auf 100 Grm. Phenol berechnet Grm.	Theoret. würden 100 Grm. Phenol liefern [1]) Grm.	Procentuale Ausbeute auf die theoret. mögl. bezogen Proc.
Aethylen	0,78	1,02	—	—
Kohlenoxyd	18,67	24,89	29,78	83,5
Wasserstoff	2,56	3,41	6,39	53,4
Methan	3,12	4,16	—	—
Benzol	3,32	4,42	—	—
Kohlenstoff	21,80	29,06	63,83	46,3
Theer und andere nicht näher bestimmte Subst.	17,70	23,60	—	—
	67,95	90,56	100,00	—

Controlversuch.

Ein zweiter Versuch mit Phenol unter genau denselben Bedingungen lieferte folgende Ergebnisse: 44 Grm. Phenol lieferten bei der Vergasung innerhalb 3 Stunden 50 Minuten eine Gasausbeute von 21,695 Lit. (0^0 760 Mm.) von 0,6113 Grm. pro Liter trocknen Gases.

Die Bilanz dieses Versuchs giebt folgende Tabelle:

II. Versuch. 44 Grm. vergastes Phenol lieferten	Grm.	Die nebenst. Ausbeute auf 100 Grm. Phenol berechnet Grm.	Theoret. würden 100 Grm. Phenol liefern [1]) Grm.	Procentuale Ausbeute auf die theoret. mögl. bezogen Proc.
Aethylen	0,43	0,98	—	—
Kohlenoxyd	9,34	21,22	29,78	71,2
Wasserstoff	1,19	2,74	6,39	42,9
Methan	0,36	0,81	—	—
Kohlenstoff	9,20	20,90	63,83	32,7
Benzol	1,01	2,30	—	—
Theer und andere nicht näher bestimmte Subst.	19,40	44,10	—	—
	40,93	93,05	100,00	—

Der Verlust betrug 3,07 Grm. Material.

[1]) Nach der Formel: $C_6H_6O = CO + 6H + 5C$.

Beide Versuche zeigen im Wesentlichen denselben Verlauf bei der Zersetzung des Phenols; die Hauptprodukte sind: Kohle, Kohlenoxyd und Wasserstoff, entsprechend der Gleichung:

$$C_6H_6O = CO + 6H + 5C.$$

Beim ersten Versuch wurden 83,5% des nach obiger Formel theoretisch möglichen Kohlenoxydes erhalten, denn theoretisch liefern 100 Grm. Phenol 29,7 Grm. Kohlenoxyd; bei der Vergasung wurden 24,9 Grm. erhalten. Die Wasserstoffausbeute entsprach 53,44% die Kohlenstoffausbeute 47% der Theorie.

Beim zweiten Versuch lieferten 100 Grm. Phenol 21,22 Grm. Kohlenoxyd, entsprechend 71,2% der theoretisch möglichen Ausbeute. Vom Wasserstoff wurden 42,9%, vom Kohlenstoff 32,7% wiedergewonnen in Form von Coke resp. Russ.

Die Ergebnisse dieser zwei Versuche mit Phenol lassen sich folgendermaassen zusammenfassen:

I. Bei einer Temperatur zwischen 700° und 800° wird das Phenol vollständig zersetzt.

II. Die grossen Mengen von Kohlenoxyd, Wasserstoff und Kohle neben dem fast verschwindenden Vorkommen von Olefinen und Methan lehren, dass der Zerfall des Phenolmoleküls wesentlich nach der Formel

$$C_6H_6O = CO + 6H + 5C$$

verläuft.

III. Die Benzolbildung tritt in Folge Sprengung des Phenolmoleküles sehr zurück.

Neben den Hauptzersetzungsprodukten treten noch kleine Kohlenwasserstoffcomplexe als Sprengstücke auf, indem der mit dem Austritt von Kohlenoxyd verbundene Zerfall des Phenolmoleküles nicht überall zur Auflösung in Kohlenstoff und Wasserstoff führt, sondern bei einem Bruchtheil des zerfallenden Moleküles ein oder zwei Kohlenstoffe mit Wasserstoff verbunden bestehen lässt. So kommt es, dass etwas Aethylen und Methan erhalten werden. Es ist nicht nöthig, anzunehmen, dass diese Verbindungen dadurch zustande kommen, dass ungesättigte Sprengstücke wie Acetylen oder die Methingruppe zuerst gebildet werden und später mit freiem Wasserstoff zusammentreten.

Diese Annahme ist vielmehr eine gewagte, wenn man bedenkt, dass nach den Versuchen von Haber und Oechelhäuser[1]) die Aethylenbildung aus Acetylen bei den Temperaturen zwischen 700° und 800° eine minimale ist, und dass die Existenz des Methins durch keinerlei Beobachtungen bisher auch nur als möglich dargethan ist. Es erscheint vielmehr Folgendes näher liegend zu sein: Bei der Lösung des Atomzusammenhanges im Molekül findet eine Verschiebung der Wasserstoff-Atome statt, und diese führt zu Methan und Aethylenkohlenwasserstoffen. Man kann sich vorstellen, dass im Augenblick der Zersetzung die aus ihrer bisherigen Bindungsweise gelösten Atome in einem labilen, stöchiometrisch nicht darstellbaren Zusammenhange sich befinden. Aus diesem gehen sie in neue Verbindungsformen über, welche sie durch die bei niederen Temperaturen bekannten einfachen Umsetzungen nicht hätten erreichen können.

Diese Vorstellung widerspricht der chemischen Denkweise nicht, da die Voraussetzung, unter der sie verwirklicht gedacht wird, den Voraussetzungen der gewöhnlichen Reactionen der organischen Chemie durchaus entgegenläuft. Bei den Letzteren bleibt die allgemeine Anordnung der Atome erhalten, hier wird durch Herausreissen der Carbonylgruppe der aromatische Charakter der Substanz und damit die gesammte Structuranordnung zerstört. Man vergegenwärtige sich, dass eine Reaction $C_6H_6O = C_5H_5 + CO + H$ in dem Complex C_5H_5 ein Produkt liefert, das ausser aller Analogie steht, dem Gesetz der paaren Valenzzahlen nicht genügt und nothwendig wesentliche und durchgreifende Aenderungen erleiden muss, um in stabile Formen überzugehen.

Versuche mit Kreosot.

Als Ausgangsmaterial wurde ein im Handel unter dem Namen Creosotum album vorkommendes Steinkohlen-Kreosot vom spec. Gew. 1,038 verwendet. Dasselbe ist eine dicke, braunroth gefärbte Flüssigkeit, welche in Kalilauge von 36° Bé vollständig löslich ist und beim Abkühlen auf 0° keine festen Theile abscheidet.

---

[1]) Haber, Experimental-Untersuchungen, S. 72.

Seiner Natur nach ist dieses Kreosot ein Gemisch der drei Kresole (o-, m-, p-Kresol, resp. Oxytoluol), welche zwischen 190° und 200° sieden.

Eine in der für die Normaldestillation des Erdöls nach Engler üblichen Weise vorgenommene Fractionirung ergab Folgendes:

Es gingen über von

0°—190°	3,5	Ccm.
190°—195°	28,5	„
195°—200°	48,0	„
200°—208°	15,2	„
Rest	4,8	„
	100,0	Ccm.

Der Versuch wurde mit der beim Gasöl verwendeten Einrichtung ausgeführt und nahm einen langsamen, gleichmässigen Verlauf. Derselbe endete schliesslich durch Verstopfen des Rohrs mit ausgeschiedner Kohle.

Zur Vergasung gelangten innerhalb sechs Stunden 72 Grm. Kreosot; das anfangs gelbliche, später schmutzigweisse, nahezu farblose Gas quoll in gleichmässigem Strome aus dem Vergasungsraume.

Die Ausbeute betrug 47,140 Lit. (12° 762 Mm.), entsprechend 44,679 Lit. von 0° 760 Mm., was bei einer sechsstündigen Vergasung einer Produktion von 2 Ccm. permanenter Gase pro Secunde entspricht.

Den Verlauf der Vergasung zeigt folgende Uebersicht:

Anfang 10h 30′.

Die ersten zehn Liter gingen über in	1h 30′
„ zweiten „ „ „ „ „	1h 10′
„ dritten „ „ „ „ „	1h 05′
„ vierten „ „ „ „ „	— 55′
„ fünften „ „ „ „ „	1h 05′
Der Rest ging über in	— 15′.

Schluss 4h 30′.

Das scheinbare Ergebniss von über 50 Lit. Gas rührt daher, dass das Gas im Gasometer und der Apparatur unter dem Zuge einer Wassersäule von durchschnittlich 1,5 Mtr. stand. Andererseits war auch die Temperatur in dem Versuchsraum während der Vergasung eine sehr hohe, weshalb die

Temperatur- und Druckeinstellung der Gase jeweils erst nach Verlauf einiger Zeit geschehen konnte.

Das specifische Gewicht des Gases war feucht gegen feuchte Luft = 0,4679, trocknes Gas gegen trockne Luft = 0,4636, somit das Litergewicht = 0,5999 Grm.

Die Zusammensetzung war:

		Auf luftfreies Gas ber.
Kohlensäure CO_2	0,2 %	
Aethylen C_nH_{2n}	1,4 „	1,5 %
Kohlenoxyd CO	27,0 „	29,2 „
Wasserstoff H	46,6 „	50,2 „
Methan C_nH_{2n+2}	17,6 „	19,1 „
Luft	7,2 „	—
	100,0 %	100,0 %.

Die Benzolabsorptionsgefässe zeigten eine Zunahme von 10,1 Grm., wovon bis 120° 7,5 Ccm. abdestillirt wurden. Die Theerproduktion war sehr gering. Es wurden nur 13,4 Grm. dünnflüssiger schwarzer Theer erhalten, welche nur 7,2 Grm. Destillat bis 120° lieferten.

Das Gesammtdestillat bis 120° betrug sonach 14,7 Grm. Dieses Destillat war wie alle folgenden aus Kreosot erhaltenen analogen Destillate stark durch Feuchtigkeit getrübt, die von dem Wassergehalt des Kreosots herrührte.

Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium und Filtriren blieben noch 12,3 Grm. vom specifischen Gewicht 0,8992 übrig.

10 Ccm. der früher beschriebenen Nitrirmethode unterworfen, ergaben, ausser einem Vorlauf von 0,7 Grm. bis 120°, 9,0 Grm. Nitrobenzol, bei 210° siedend. Als Rest verblieben im Fractionskölbchen etwa 0,2 Grm., vielleicht Nitrotoluol.

Bei diesem und den folgenden Versuchen wurde das Nitrobenzol durch Lösen in concentrirter Schwefelsäure und längeres Erhitzen am Rückflusskühler unter vorsichtigem Zusatz von etwas rauchender Salpetersäure in Dinitrobenzol übergeführt und dieses nach dem Ausfällen mit viel Wasser in Alkohol umkrystallisirt. Die erhaltenen Werthe zeigten sich immer kleiner als die zu erwartenden, eine Folge der unvermeidlichen Verluste.

Die Berechnung des Benzols geschah deshalb nach wie vor aus dem erhaltenen Nitrobenzol. Aus oben erhaltenen 9 Grm. Nitrobenzol berechnen sich für die 12,3 Grm. Destillat

7,8 Grm. Benzol. 100 Grm. Kreosot liefern also 10,54 Grm. Benzol.

Olefinbestimmung im Destillat wurde nicht ausgeführt; Ausfällen des Theers mit Petroläther war resultatlos.

Wie schon erwähnt, hatten sich in dem Vergasungsrohre grosse Mengen russartigen Kohlenstoffes — wie solches auch bei den Phenol-Versuchen auftrat — abgeschieden und zwar wurden 21 Grm. zur Wägung gebracht.

Die Bilanz des Versuches ist folgende:

74 Grm. vergastes Kreosot lieferten	Grm.	Die nebenst. Ausbeute auf 100 Grm. Kreosot berechnet Grm.	Theoret. würden 100 Grm. Kreosot liefern [1]) Grm.	Procentuale Ausbeute auf die theoret. mögl. bezogen Proc.
Aethylen	0,84	1,13	—	—
Kohlenoxyd	16,26	21,94	25,68	85,27
Wasserstoff	2,00	2,70	4,61	58,07
Methan	6,13	8,25	14,67	56,02
Kohlenstoff.	21,00	28,38	55,04	51,05
Benzol	7,80	10,54	—	—
Theer und andere nicht bestimmte Substanzen	15,70	21,21	—	—
	69,73	94,15	100,00	—

Der Verlust betrug also 5,85 Grm.

Es wurden sonach 94 % des vergasten Materials wieder in den Produkten erhalten, welch letztere für einen Zerfall des Kreosots nach der Formel

$$C_7H_8O = CO + CH_4 + 4H + 5C$$

sprechen.

Jeweils auf die theoretisch mögliche Ausbeute berechnet, wurden erhalten: 85 % Kohlenoxyd, 59 % Wasserstoff, 56 % Methan und 51 % Kohlenstoff.

Entsprechend der Zusammensetzung des Gases war die Leuchtkraft desselben eine sehr geringe; sie betrug mit dem grossen 8 *c b f*-Brenner etwa $^1/_3$ bis $^1/_2$ Hefnerlicht.

Bei der grossen Benzolausbeute war es nun von Interesse, einen Versuch ohne Waschgefässe auszuführen, um wenigstens

[1]) Nach der Formel: $C_7H_8O = CO + 4H + CH_4 + 5C$.

einen Theil des Benzols in dem Gase zu erhalten und dessen Einwirkung auf den Leuchtwerth zu beobachten.

Hierzu diente der nächstfolgende Versuch:

Derselbe verlief mit Ausnahme des Anfanges regelmässig und kamen 114 Grm. Kreosot im Verlaufe von 2 Stunden zur Vergasung. Erhalten wurden 55,500 Lit. Gas von 15° 754 Mm. gleich 51,365 Lit. von 0° 760 Mm. mit dem spec. Gew. 0,6176.

Die Zusammensetzung war:

Kohlensäure CO_2 .	0,2 %
Aethylen C_nH_{2n} . .	1,6 „
Kohlenoxyd CO . .	27,8 „
Wasserstoff H. . .	46,0 „
Methan CH_4 . . .	15,7 „
Luft	8,7 „
	100,0 %.

Die 65 Grm. Theer lieferten eine Ausbeute von 13,6 Grm. trockenen Destillates bis zu 120° vom spec. Gew. 0.8924; sie enthielten 7,22 Grm. Benzol, so dass also nach den Ergebnissen des ersten Versuches weiteres Benzol in dem Gase zu erwarten war.

Beim Photometriren des Gases mit Oelgas- und Zweilochbrenner wurde keine messbare Lichtstärke beobachtet, dagegen gab der 5 *cbf*-Schnittbrenner bei einem Stundenconsum von 130 Lit. und einem Druck von 18 Mm. 4 Hefnerlichte, bei 74 resp. 65 Lit. Stundenconsum und 8, resp. 7 Mm. Druck immer noch 2,7, resp. 2,5 Hefnerlichte, woraus sich für einen Stundenconsum von 150 Lit. durchschnittlich 5,4 Hefnerlichte berechnen.

Obgleich die Leuchtkraft des Gases nur eine geringe war, machte sich die Gegenwart von Benzol dennoch in derselben bemerkbar, indem die gewaschenen Gase der anderen Versuche ohne jegliche leuchtende Zone brannten.

Abweichend von den ersten beiden Versuchen waren die Resultate von zwei weiteren, welche mit demselben Kreosot ausgeführt wurden. Der Zerfall des Kreosotmoleküls war beide Male kein so durchgreifender, die Abscheidung von Kohlenstoff trat zurück, dagegen war die Ausbeute an Theer (nahezu 70% des vergasten Materials) und in diesem der Benzolgehalt sehr gross.

Beim ersten derartigen Versuch — dem dritten mit Kreosot — kamen 98 Grm. Kreosot zur Vergasung und lieferten eine Gasausbeute von 40,170 Lit. von 16° und 756 Mm. entsprechend 37,048 Lit. von 0° und 760 Mm.

Das spec. Gew. des Gases war (feuchtes Gas gegen feuchte Luft) 0,638, aus dem sich ein Litergewicht von 0,8142 Grm. berechnet.

Das Gas hatte folgende Zusammensetzung:

Kohlensäure CO_2 . .	0,2 %
Aethylen C_nH_{2n} . .	2,0 „
Kohlenoxyd CO . .	36,5 „
Wasserstoff H . . .	26,3 „
Methan C_nH_{2n+2} . .	21,7 „
Luft	13,3 „
	100,0 %.

Der grosse Luftgehalt rührt von einer Undichtigkeit der Apparatur her; die Umrechnung auf luftfreies Gas und die Berechnung des Gewichts der einzelnen Gasbestandtheile ist deshalb unterlassen.

Von besonderem Interesse war das Ergebniss der Theer- und Paraffinöl-Untersuchung.

Die Theerentwicklung war zeitweise eine so starke, dass durch alle Vorlagen bis in das Gasometer hinein theerige Produkte geschleppt wurden.

54,1 Grm. Theer lieferten 18,6 Grm. Destillat bis 120°, das Parafffnöl bei einer Gesammtzunahme von 11,4 Grm. 7,3 Grm., zusammen also 25,9 Grm., aus welchen nach dem Trocknen 22,0 Grm. einer goldgelben Flüssigkeit vom spec. Gew. 0,882 resultirten, welche 17,37 Gr. Benzol enthielt. 100 Gr. Kreosot hatten also 17,73 Grm. Benzol geliefert.

Die Kohlenstoffabscheidung im Vergasungsrohr bestand grösstentheils aus einer cokeähnlichen, spröden Masse, welche mit einer kleinen Menge russartiger Kohle vermischt war.

Die bei diesem Versuche ausgeführte Acetylenbestimmung ergab einen Gehalt von 0,054 Vol.-Proc. Acetylen im Gas.

Hiermit fanden die Acetylenbestimmungen ihren Abschluss. Es konnte als festgestellt gelten, dass auch bei der pyrogenen Zersetzung der Phenole die Bildung von Acetylen in sehr unter-

geordneter Weise stattfindet und nur als Nebenreaction aufzufassen ist.

Bezüglich der beim Kreosot erhaltenen zwei verschiedenen Zersetzungsvorgängen, trat die Vermuthung auf, dass etwa eine Temperaturdifferenz die Ursache wäre. Deshalb wurde bei gleichbleibendem Zufluss von Vergasungsmaterial in einem besonderen Versuch die Temperatur des Vergasungsraumes allmählich durch vermehrte Heizgaszufuhr bis zu der bei den Versuchen üblichen Temperatur gesteigert. Hierbei zeigte sich, dass die Grenzen zwischen starker Theerentwicklung und geringer Gasproduktion, respektive starker Gasproduktion und geringer Theerentwicklung nahe bei einander liegen und dass die bei den vorgenommenen Vergasungen angewendeten Temperaturen sehr nahe an dieser Grenze sind.

Der Umschlag von Theerproduktion zur grossen Gasproduktion und der mit dieser verbundenen starken Abscheidung von Russ ist sofort an der Entfärbung des Gases zu erkennen.

Die Bestätigung, dass die den vollständigen Zerfall des Moleküles bedingende Temperatur bei den zwei ersten Kreosotversuchen nicht weit überschritten war, gab ein vierter Versuch.

Bei diesem unter den gewöhnlichen Bedingungen vorgenommenen Versuch wurde die Zufuhr an Vergasungsmaterial etwas gesteigert.

Es passirten 148,5 Grm. Kreosot den Vergasungsraum innerhalb zwei Stunden zehn Minuten. Die Zersetzungstemperatur im Innern der Röhre musste hierdurch eine entschieden stärkere Depression erleiden als bei den zwei ersten Versuchen; in der That war die Abscheidung von Kohlenstoff (2,9 Grm.) eine geringe und zeigte sich derselbe als ein Zwischprodukt zwischen Coke und Russ; es waren einzelne fest zusammengebackene, grauschwarze, leichte Stücke.

Die Gasproduktion war gering; sie betrug gerade die Hälfte vom ersten Kreosotversuch. Auf 100 Grm. Kreosot berechnet, wurden erhalten bei:

	Erster Kreosot-Versuch:	Vierter Kreosot-Versuch:
Kohlenoxyd . .	21,9 Grm.	14,68 Grm.
Wasserstoff . .	2,7 „	0,70 „
Methan	8,2 „	7,78 „
Kohle	28,3 „	2,00 „.

d. h. beim ersten Versuch lieferten 100 Grm. Kreosot:

17,567 Lit. Kohlenoxyd,
30,309 „ Wasserstoff,
11,578 „ Methan,

beim vierten Versuch dagegen nur:

11,737 Lit. Kohlenoxyd,
7,859 „ Wasserstoff,
10,875 „ Methan.

Die intensive Zersetzung beim ersten Versuch kennzeichnet sich durch die grosse Wasserstoffmenge. Die Bildung von nahezu gleichviel Methan in diesen zwei Versuchen wird später noch näher besprochen werden.

Die Benzolausbeute des Versuchs betrug 11%; dieselbe ist immerhin noch gross; wenn auch die des dritten Versuches nicht erreicht ist, so steht der vierte Versuch dem dritten näher als dem ersten, sowohl in der Benzol- als namentlich der Gas- und Kohlenstoffausbeute.

Die Ergebnisse der Kreosotvergasung lassen sich in folgende Sätze zusammenfassen:

I. Der Zersetzungsprocess der Kresole bei einer zwischen 700° und 800° liegenden Temperatur entspricht dem des Phenols bei derselben Temperatur. Die Kresolmoleküle zerfallen zum grössten Theil vollständig unter Auflösung in einerseits permanente Gase, CO, H, CH_4 und anderseits in russartig abgeschiedenen Kohlenstoff, entsprechend der Formel:

$$C_6H_4OHCH_3 = CO + 4H + CH_4 + 5C.$$

II. Die Gegenwart einer CH_3-Gruppe im Molekül befördert die Reconstruirung des Benzolringes nach dem Austritt der CO-Gruppe aus dem Ring der Kresole. Charakteristisch für diesen Process ist die hohe Ausbeute von Benzol, welche selbst wieder von Temperaturunterschieden abhängig zu sein scheint.

Durch das im Vergleich zur Phenolvergasung starke Auftreten des Methans in den Gasen wird der Satz[1]) bestätigt: dass endständige kleine Gruppen abgesprengt werden und Methan liefern.

---

[1]) Haber, Experimental-Untersuchungen etc.

Letztere Erscheinung tritt sehr klar bei der Gegenüberstellung der gasförmigen Produkte des ersten und vierten Kreosotversuches hervor. Obgleich die Zersetzung beim letzten Versuch sehr viel weniger intensiv als beim ersten ist, zeigen dennoch beide Versuche nahezu dieselben Methanmengen, was nur durch die leichte Abspaltung der Methylgruppe zu erklären ist. Dieselbe muss beim vierten Versuch an vielen Kresolmolekülen stattgefunden haben, deren Reste nicht zu vollständigem Zerfall gelangten.

Versuche mit Phenol-Gasöl-Mischung und Kreosot-Gasöl-Mischung.

Nachdem durch die vorstehenden Versuche über das Wesen der Zersetzungsvorgänge von reinem Phenol und Kreosot im glühenden Rohre Aufklärung gewonnen war, wurde zur Vergasung von Mischungen übergegangen.

Versuche mit Phenol-Gasöl-Mischung.

Hierbei kam eine Mischung von gleichen Theilen Gasöl und Phenol, welche sich warm vollständig mischen, beim Abkühlen auf gewöhnliche Temperatur aber Ausscheidung von festem Phenol zeigten, zur Verarbeitung. Das einfache Verhältniss 1:1 wurde deshalb gewählt, damit die Produkte der zwei Componenten „Gasöl und Phenol“ deutlich unterschieden werden konnten.

Die Materialzufuhr geschah nach der gleichen Methode wie beim reinen Phenol. Die Gasentwicklung war eine sehr langsame aber stetige, die Vergasung des Phenols und Gasöls eine gleichmässige. Zur Vergasung gelangten 120 Grm. Gemisch innerhalb 5 Stunden 50 Minuten, diese lieferten eine Gasmenge von 50,020 Lit. bei 11° und 764 Mm., entsprechend 47,704 Lit. von 0° und 760 Mm.

Beim Austritt aus der Röhre war die Farbe des Gases hellrehbraun. Das spec. Gew. wurde zu 0,5764 gefunden, woraus für das Litergewicht des trocknen Gases sich 0,7361 Grm. ergiebt.

Die Gasanalyse ergab:

		Auf luftfreies Gas berechnet:
Kohlensäure CO_2 . .	0,2 Vol.-Proc.	
Olefine C_nH_{2n} . . .	14,6 „	14,9 Vol.-Proc.
Kohlenoxyd CO . . .	14,4 „	14,7 „
Wasserstoff H . . .	34,4 „	35,3 „
Paraffine C_nH_{2n+2} . .	34,0 „	35,1 „
Luft	2,4 „	—
	100,0 Vol.-Proc.	100,0 Vol.-Proc.

Bei diesem Versuch wurde an Stelle des Theerthurmes eine kleine Glasspirale verwendet, deshalb das geringe Luftvolumen im Gase.

Die Berechnung der Paraffine aus dem specifischen Sauerstoffverbrauch nach der Formel:

$$\frac{\text{VO} - \text{VO für H}}{\text{angew. Gas} - (\text{N} + \text{H})} = \frac{121 - 24{,}4}{100 - (4 + 48{,}8)} = 2{,}046$$

ergab für das Vertheilungsverhältniss von Methan zu Aethan: auf 100 Paraffine 3,06 Aethan und 96,94 Methan, was auf 70,4 Gasrest übertragen

0,98 % Aethan,
33,00 „ Methan

ausmacht.

Als mittleres Molekulargewicht der Olefine stellt sich 36,6 heraus, so dass also in 100 Theilen luftfreiem Gas enthalten sind

	in Vol.-Proc.	in Grammen auf das ganze Gasvolumen ber.
Olefine	14,9 Grm.	11,7 Grm.
Kohlenoxyd . .	14,7 „	8,8 „
Wasserstoff . .	35,4 „	1,5 „
Methan . . .	33,8 „	11,5 „
Aethan	1,2 „	0,6 „
	100,0 Grm.	34,1 Grm.

Von 120 Grm. vergastem Material wurden sonach 34,1 Grm. entsprechend 28,4 % im Gase erhalten. Der ziemlich dickflüssige Theer wog 66,5 Gr. gleich 55,4 % des vergasten Gemisches. Bis 120° wurden von dem Theer 9,5 Grm. abdestillirt. Die weitere Fraktionirung lieferte bis 200° 13,1 Grm. eines bei gewöhnlicher Temperatur nicht erstarrenden Destillats, welches beim Abkühlen auf 0° zum Theil fest wurde, von unzersetztem Phenol herrührend. Die Zersetzung hatte sich so-

mit auf beide Theile der Mischung ziemlich gleichmässig erstreckt. Das Gesammtdestillat bis 120° lieferte 6,2 Grm. Benzol. Die im Rohre abgeschiedene Kohle wog 2,3 Grm. und bestand aus cokeähnlichen, schwarzen, glänzenden Schuppen.

Stellt man die gewonnenen Daten zusammen, so ergiebt sich folgende Bilanz:

Gasförmige Bestandtheile . . .	34,1 Grm.
Benzol	6,2 „
Theer und Paraffinölabsorption .	70,3 „
Kohle	2,3 „
Verlust	7,1 „
	120,0 Grm.

Es waren 94% des Ausgangsmaterials wieder gewonnen.

Die photometrischen Messungen entsprachen der Zusammensetzung des Gases. Zur Verwendung kamen verschiedene Brenner.

Es lieferten bei

	Consum	Druck	Hefnerlichte:
Oelgasschnittbrenner	35 Lit.	25 Mm.	4,0
4 *cbf*-Schnittbrenner	60 „	13 „	5,7
5 „ „	85 „	11 „	5,9
6 „ „	82 „	9 „	6,2
8 „ „	77 „	7 „	6,5.

Die beste Flammenentwicklung lieferte der 6 *cbf*-Schnittbrenner, welcher bei einem Stundenconsum von 150 Lit. 11,3 Hefnerlichte gab; somit werden von diesem Gas pro 1 Hefnerlichtstunde 13,2 Lit. verbraucht. Die Flamme des 8 *cbf*-Schnittbrenners war unstät und zeigte eine ziemlich schmale, weisse, leuchtende Zone.

Das Ergebniss der Vergasung steht in der Mitte zwischen den Vergasungen des reinen Phenols und Gasöls. Eine gegenseitige Beeinflussung der zwei Componenten machte sich nur in der geringen Ausbeute an abgeschiedenem Kohlenstoff bemerkbar; die hierbei in Betracht kommenden Verhältnisse werden später besonders besprochen.

Im Anschluss hieran sei eines mit demselben Material ausgeführten Versuchs gedacht. Derselbe zeigt das in dem, den Phenolversuchen vorausgeschickten Vorversuche aufgetretene charakteristische Verhalten des Phenols zum Gasöl bei schnellem

Durchleiten, also kürzerer Einwirkung der Zersetzungstemperatur in noch eklatanterer Weise.

Während bei dem zuletzt beschriebenen Versuch pro Minute nur 0,34 Grm. der Phenol-Gasölmischung in den Vergasungsraum eintraten, betrug dies bei folgendem Versuch 0,86 Grm., also etwas mehr als das Doppelte. Hierbei werden bei einer Vergasung von 185 Grm. 48,120 Lit. von 0° 760 Mm. erzielt, mit dem Litergewicht 0,9069 Grm.

Das Gas hatte folgende Zusammensetzung:

		Auf luftfreies Gas berechnet:
Kohlensäure CO_2 . .	0,2 Vol.-Proc.	
Olefine C_nH_{2n} . . .	28,6 „	31,3 Vol.-Proc.
Kohlenoxyd CO . . .	11,4 „	12,5 „
Wasserstoff H . . .	16,3 „	17,9 „
Methan CH_4	35,0 „	38,3 „
Luft	8,5 „	—
	100,0 Vol.-Proc.	100,0 Vol.-Proc.

Die 123 Grm. Theer lieferten beim Erhitzen bis 120° mit dem Paraffinöldestillat zusammen 5,1 Grm. Benzol. In der Gaszusammensetzung machte sich eine stärkere Zersetzung des Gasöls im Vergleich zum Phenol bemerkbar. In der That konnte durch fractionirte Destillation des Theers 60 Grm. Phenol — also zwei Drittel des angewendeten — wieder gewonnen werden; z. B.:

Fraction 120°—175°	betrug	7,0 Grm.
175°—185°	„	38,9 „
185°—200°	„	13,2 „.

Fraction 175° bis 185° erstarrte bei gewöhnlicher Temperatur vollständig, die beiden andern zum grössten Theil. Es ist hierdurch der Beweis gegeben, dass die Zersetzungstemperatur des Phenols höher liegt, als die des verwendeten Gasöles, woraus sich auch die in der Praxis sich ergebende Thatsache, dass phenolhaltige Gasöle viel Theerausbeute liefern, erklärt.

Bei der Photometrie lieferte das Gas mit einem 4*cbf*-Schnittbrenner 35,5 Hefnerlichte bei einem Stundenconsum von 150 Lit. Die Flamme brannte schön weiss und ziemlich stetig. Ein 8 *cbf*-Schnittbrenner lieferte eine lockere, unstäte Flamme mit breiter weisser Zone. Die bei diesem Versuch aufgetretene stärkere Vergasung des Gasöls im Vergleich zum Phenol macht

sich in der Mehrproduktion von Olefinen, also Lichtgebern, in dem obigen photometrischen Ergebniss bemerkbar; die Leuchtkraft des zweiten Phenol-Gasöl-Mischungs-Versuches übertrifft die des ersten um das Doppelte.

Versuch mit Kreosot-Gasöl-Mischung.

Die Mischung aus gleichen Theilen Kreosot und Gasöl war anfangs eine homogene Flüssigkeit, aus der sich nach längerem Stehen in der Kälte krystallinische Blättchen (jedenfalls Ortho- und Parakresol) ausschieden.

Der Verlauf der Vergasung war normal, bei einer Gasentwicklung von 240 Ccm. pro Minute traten 0,52 Grm. zu vergasende Substanz in die Röhre.

Gewonnen wurden 52,720 Lit. Gas von 14° 744 Mm. Das Litergewicht betrug 0,8151 Grm. Vergast wurden 105 Grm. Mischung; das erhaltene Gas hatte folgende Zusammensetzung:

		Auf luftfreies Gas berechnet:
Kohlensäure CO_2 . .	0,2 Vol.-Proc.	
Olefine C_nH_{2n} . . .	15,2 „	16,9 Vol.-Proc.
Kohlenoxyd CO . . .	15,1 „	16,9 „
Wasserstoff H . . .	23,2 „	25,9 „
Paraffine C_nH_{2n+2} . .	30,0 „	40,3 „
Luft	10,3 „	—
	100,0 Vol.-Proc.	100,0 Vol.-Proc.

Die Farbe des Gases war beim Austritt aus der Zersetzungsröhre hellbraun, sie verlor sich in der Theercondensation nahezu vollständig.

Für die Paraffine berechnet sich aus dem specifischen Sauerstoffverbrauch folgendes Vertheilungsverhältniss:

100 Theile Paraffine bestehen aus:

1,33 Aethan C_2H_6,
98,67 Methan CH_4.

Die im Gasrest enthaltenen 36% also aus:

0,5 Aethan C_2H_6,
35,5 Methan CH_4.

Das mittlere Molekulargewicht der Olefine wurde zu 31,18 ermittelt, wonach ein Liter 1,397 Grm. wiegt, es sind also ausser Aethylen noch höhere Homologe vorhanden.

Die Benzolausbeute aus den 17 Grm. Destillat betrug

9,7 Grm.; Ausfällung des Theers mit Petroläther lieferte 7 Grm. braunes, lockeres Pulver.

Die 0,4 Grm. abgeschiedene Kohle war blättrig glänzend.

Die Bilanz des Versuches stellt sich folgendermaassen:

Olefine C_nH_{2n}	11,3 Grm.
Kohlenoxyd CO	10,1 „
Wasserstoff H	1,1 „
Methan CH_4	13,6 „
Aethan C_2H_6	0,3 „
Benzol C_6H_6	9,7 „
Paraffincondensat und Theer . .	52,1 „
Kohle	0,4 „
Verlust	6,4 „
	105,0 Grm.

Es wurde somit eine Ausbeute von 95,7 % erzielt.

Ausscheidung von russartigem Kohlenstoff hat nicht stattgefunden, dagegen machte sich das Kreosot in dem Kohlenoxyd-, Wasserstoff- und Benzol-Gehalt bemerkbar. Die photometrischen Ergebnisse correspondiren mit denen des ersten Versuchs mit Phenol-Gasöl-Mischung. Der Oelgasschnittbrenner gab nur eine schwachleuchtende Flamme, dagegen wurden bessere Ergebnisse mit folgenden Brennern erzielt:

Schnittbrenner *cbf*	Consum Lit.	Druck Mm.	Hefnerlichte	Consum pro Hefnerlichtstunde Lit.
3	77	12	6,7	11,5
3	78	12	6,5	12,0
4	68	10	6,7	10,1
4	80	11	7,3	10,9
5	87	10	9,5	8,9

Hiermit fand die letzte Versuchsreihe ihren Abschluss, die Resultate sind in Folgendem kurz zusammengefasst:

I. Phenol und Kreosot lassen sich mit Gasöl bei einer Temperatur von 700° bis 800° und einer Vergasung von etwa 0,3 bis 0,5 Grm. pro Minute und 300 Qcm. Heizfläche gleichmässig nebeneinander vergasen. Hierbei betheiligt sich Phenol oder Kreosot mit einem solchen Gasvolumen an der Gaserzeugung,

dass aus dem Gasöl-Phenolgemisch bezw. Gasöl-Kreosotgemisch die gleiche Gasausbeute wie aus demselben Gewicht reinen Gasöls gewonnen wird. Die Leuchtkraft ist aber viel geringer, weil das Phenol bezw. Kreosot wesentlich lichtlos brennende Gase liefert.

II. Die Zersetzung des Phenol- resp. Kreosot-Moleküls geht bei diesen Mischungen nicht bis zum vollständigen Zerfall derselben. Es werden nur Kohlenoxyd und ein Theil des Wasserstoffes abgespalten, während der kohlenstoffreiche Rest der Phenol- resp. Kreosot-Moleküle in den Bestandtheilen des Gasöles Aufnahme findet.

III. Bei einer wenig unter 700° liegenden Temperatur hört bei ungeänderter Zersetzung des Gasöls die der Phenole auf, es findet lediglich Destillation derselben statt, woraus sich die grosse Theerproduktion von phenolhaltigen Gasölen erklärt.

Die Ergebnisse der fünf Hauptversuche sind in folgender Tabelle S. 46 u. 47 übersichtlich nebeneinander gestellt. Alle Werthe sind auf 100 Grm. vergastes Material berechnet.

Zusammenstellung der Ergebnisse.

Versucht man für die beschriebenen Zersetzungserscheinungen eine Erklärung zu geben, so lässt sich etwa Folgendes sagen: Dadurch, dass an dem an und für sich gleichartigen Gefüge des Benzolmoleküles an Stelle eines oder mehrerer Wasserstoffatome andere Molekülcomplexe treten, wird der aromatische Charakter des Benzol-Moleküls geschwächt, was bei den von mir untersuchten Phenolen besonders hervortritt.

Die Gegenwart des zweiwerthigen Sauerstoffes in denselben ermöglicht die Bildung des bei hohen Temperaturen noch sehr beständigen Kohlenoxydes. Die einzige Kohlenstoffquelle beim Phenol ist der Benzolring. Wird diesem unter Sprengung des Ringes ein Kohlenstoffatom entnommen, so bleibt der Complex C_5H_5 übrig, welcher, wie schon bei den Phenolversuchen erwähnt wurde, nothwendiger Weise umgestaltet werden muss. Als Hauptprodukte entstehen hierbei Kohlenstoff und Wasserstoff, während die Bildung von Olefinen, Methan, d. h.

Alle Gewichts- und Volumenwerthe sind auf 100 Grm. Ausgangsmaterial berechnet	Gasöl		Phenol	
Vergastes Material pro Minute	0,5 Grm.		0,44 Grm.	
Gasentwicklung pro Minute . .	240 Ccm.		282 Ccm.	
Erhaltenes Gasvolumen bei 0° 760 Mm.	44,680 Lit.		64,808 Lit.	
Litergewicht des trocknen Gases	1,012 Grm.		0,5618 Grm.	
Bestandtheile des Gases auf luftfreies Gas berechnet:	Vol.-Proc.	Gewicht	Vol.-Proc.	Gewicht
Aethylen	39,6	27,6 Grm.	1,3	1,05 Grm.
Kohlenoxyd	1,7	0,9 „	30,8	24,9 „
Wasserstoff	9,6	0,3 „	58,9	3,4 „
Methan	49,1	15,2 „	9,0	4,1 „
	100,0%	44,0 Grm.	100,0%	33,45 Grm.
Menge des Gesammtdestillates bis 120°	12,78 Grm.		7,8 Grm.	
Spec. Gew. desselben	0,801		0,910	
Gesammtbenzolgehalt	5,84 Grm.		4,37 Grm.	
Procentuale Ausbeute der Produkte:				
Gas	44,0 %		33,4 %	
Abgeschiedener Kohlenstoff . .	—		29,0 „	
Theer und Parafinölabsorption	51,5 %		27,9 „	
Verlust	4,5 %		9,7 „	
	100,0 %		100,0 %	

Produkten, die durch succesiven Abbau entstehen könnten, nur in sehr untergeordneter Weise stattfindet.

Das Kreosot verhält sich wie das Phenol, die Methylgruppe spaltet sich ab und geht unter Wasserstoffaufnahme in Methan über, während der Sauerstoff mit einem Kohlenstoff des Ringes als Kohlenoxyd austritt.

Diese Erfahrungen bezogen sich auf Vergasungen von reinen Materialien, welche sich durch Ausscheidung von grossen Mengen Kohle (bis zu 50%) auszeichnen.

Bei den Mischungen hörte diese Kohlenabscheidung auf, Kohlenoxyd und Wasserstoff wurden indessen auch in diesem Falle in erheblicher Menge gebildet. Kürzt man die kleinen Mengen Kohlenoxyd und Wasserstoff, deren Entstehung bei

Kreosot		Mischung von Gasöl und Phenol		Mischung von Gasöl und Kreosot		Terpentinölfraction (155°—160°)	
0,20 Grm.		0,34 Grm.		0,52 Grm.		0,23 Grm.	
132 Ccm.		132 Ccm.		240 Ccm.		126 Ccm.	
60,300 Lit.		39,750 Lit.		46,001 Lit.		60,010 Lit.	
0,5999 Grm.		0,7361 Grm.		0,8151 Grm.		0,6291 Grm.	
Vol.-Proc.	Gewicht	Vol.-Proc.	Gewicht	Vol.-Proc.	Gewicht	Vol.-Proc.	Gewicht
1,5	1,1 Grm.	14,9	9,7 Grm.	16,9	10,8 Grm.	8,9	6,73 Grm.
29,2	21,9 „	14,7	7,3 „	16,9	9,6 „	3,2	2,46 „
50,2	2,7 „	35,3	1,2 „	25,9	1,0 „	32,4	1,74 „
19,1	8,2 „	35,1	9,6 „	40,3	12,9 „	55,5	23,77 „
100,0%	33,9 Grm.	100,0%	27,8 Grm.	100,0%	34,3 Grm.	100,0%	34,70 Grm.
16,6 Grm.		8,0 Grm.		17,00 Grm.		15,0 Grm..	
0,899		0,910		0,903		0,888	
10,54 Grm.		5,17 Grm.		8,5 Grm.		6,02 Grm.	
33,90 %		27,80 %		34,30 %		34,70 %	
28,30 „		1,90 „		0,40 „		1,40 „	
31,70 „		63,70 „		58,80 „		51,90 „	
6,10 „		6,60 „		6,50 „		12,00 „	
100,00 %		100,00 %		100,00 %		100,00 %	

der Vergasung des Phenol-Gasölgemenges auf Rechnung des Gasöls zu setzen ist, von der Gasammtausbeute an diesen beiden Gasen, so findet man, dass 36% Kohlenoxyd und 32% Wasserstoff der theoretisch aus der angewandten Phenolmenge erhältlichen Beträge entstanden sind. Bei der Kreosotmischung wurden 67,3% Kohlenoxyd und 21,9% Wasserstoff erhalten.

Diese Thatsachen führen zu der Anschauung, dass zwar die Reactionsgleichnngen:

$$C_6H_5OH = CO + 6H + 5C$$
$$C_6H_4OHCH_3 = CO + CH_4 + 4H + 5C$$

im Wesentlichen auch für Phenol resp. Kreosot in Verdünnung mit Gasöl gelten, nur zerfällt der Rest des Phenol- resp. Kreosotmoleküls (C_6H_5) resp. (C_6H_3) nicht weiter in Kohlenstoff

und Wasserstoff, sondern vereinigt sich mit Zersetzungsprodukten des Gasöls zu complexen Hydrocarbüren unter Abspaltung von wenig Wasserstoff. Ob obige Vereinigungsreaction dazu beiträgt, das Gas an Olefinen zu verarmen, ist nicht sicher zu ermitteln; die Beobachtung lehrt, das Gasöl allein 27% Olefine, Gasöl mit Phenol resp. Kreosot nur 20% liefert.

Eine Erklärung für das Auftreten von Kohlenoxyd und Wasserstoff durch die Zwischenreaction der Wasserbildung und Zersetzung dieses durch den glühendeu Kohlenstoff ist unmöglich.

$$C_6H_6O = 6C + 4H + H_2O$$
$$H_2O + C = CO + H_2.$$

Einerseits wurde Wasser nur in verschwindend kleinen Mengen im Theer und Paraffinöl erhalten, andererseits würde obige zweite Zersetzungsformel $H_2O + C = CO + H_2$ erst bei 1100° C verwirklicht werden können; bei der von mir zu den Versuchen angewendeten Temperatur von etwa 750° würden nur etwa $^1/_4$ Kohlenoxyd neben $^3/_4$ Kohlensäure aus Wasser und Kohlenstoff entstehen.[1]) Bei dem minimalen Auftreten von Kohlensäure in den Versuchsgasen wird obiger Erklärungsversuch jedoch vollständig hinfällig.

Was die Benzolbildung anbelangt, so hat sich dieselbe beim Phenol und Gasöl als eine Nebenreaction erwiesen, indem die Ausbeuten sich zwischen 3 und 6 Gewichtsprocenten des Ausgangsmaterials bewegen.

Anders liegt dieser Fall beim Kreosot. Die Ausbeute betrug in allen Fällen mindestens 10 Gewichtsprocente. Ich vermuthe, dass eines der Kresole befähigt ist, den durch Herausreissen der Kohlenoxydgruppe gesprengten aromatischen Sechsring mittelst seiner Methylgruppe wieder zu schliessen. Das Orthokresol und nächst diesem das Parakresol erscheinen hierzu am geeignetsten zu sein, beim Metakresol ist diese Annahme unwahrscheinlich.

Das Vorkommen von Methan in den Gasen bietet insofern einiges Interesse, als die Ausbeute hieran sich eng an die

[1]) Bunte-Harris, Journ. für Gasbeleuchtung u. Wasserversorgung 1894, S. 82.

in den vergasten Materialien vorhandenen Methylgruppen anschliesst.

Die Arbeiten Haber's haben ergeben, dass es endständige Gruppen sind, welche sich bei den pyrogenen Zersetzungsprocessen abspalten.

Dem entsprechend war auchdie Methanbildung beim Phenol, dem eine endständige Methylgruppe fehlt, gering, sie entsprach 3%—4% des Gesammtphenolgewichtes.

Beim Kreosot machte sich die eine Methylgruppe in der Ausbeute von 8% Methan entschieden bemerkbar.

Ueberträgt man diese Erscheinung noch weiter auf Terpentinöl, welches von mir anschliessend an die beschriebenen Versuche vergast wurde, so zeigt sich obige Erscheinung noch deutlicher, indem sowohl mein Versuch als auch ein von Tocher[1]) ausgeführter nahezu 24 Gewichtsprocente des Ausgangsmaterials als Methan lieferten, d. h. je mehr ein Körper Methylgruppen in leicht abspaltbarer Position[2]) in seinem Moleküle enthält, desto mehr Methan wird in den Vergasungsprodukten zu finden sein.

Die Ausbeuten der hochmolekularen Kohlenwasserstoffe, welche aus dem Theer durch Ausfällen mit Petroläther isolirt werden, waren gering, es hat sich aber gezeigt, dass um so mehr davon entstehen, je mehr das niedrigmolekulare Phenol resp. Kreosot gegen das hochmolekulare Gasöl im Ausgangsmaterial zurücktritt; es ergaben die reinen Phenol- und Kreosotvergasungen durchschnittlich 2%, die der Mischung 4%, der Gasölversuch 6% des Ausgangsmateriales.

Bezüglich der Zusammensetzung der Gase, welche einerseits bei der Vergasung von reinem Phenol resp. Kreosot, anderseits bei der von Gasöl und Phenol-Kreosot-Gasöl-Mischungen erhalten wurden, sei bemerkt, dass der specifische Sauerstoffverbrauch der Paraffine im Gasrest in allen Fällen bei den mit Gasöl ausgeführten Versuchen, in keinem Fall bei den reinen Phenol- und Kreosotversuchen, auf Anwesenheit von Aethan hindeutete. Obwohl diese Werthe, wie schon

---

[1]) Journ. of Society of chemical Industry 1894, **13**, 231.

[2]) Siehe Formeln für die Bestandtheile des Terpentinöls: Wallach, Baeyer, Ber. **26** u. **27**; Baeyer, das. **26**, 2288; Bredt, das. S. 3047; das. **27**, 2092.

früher bemerkt, mit ihren Abweichungen innerhalb der Fehlergrenze liegen —, so berechtigt doch die Thatsache, dass diese Abweichungen stets in einem und dem gleichen Sinne auftraten, zu der Annahme, dass Aethan nur als Sprengstück, nicht als Aufbauprodukt entsteht, sonach nur dort im Gase erwartet werden darf, wo im Ausgangsmaterial mehr als eingliedrige Seitenketten vorhanden sind. Diese Beobachtung stimmt vollständig mit den Haber'schen Darlegungen über den Verlauf pyrogener Zersetzungen aliphatischer Körper überein.

An der Hand dieser Versuche ist die früher citirte Angabe Scheithauer's, wonach 100 Kilogrm. Kreosot 13,9 Cbm. Gas liefern, dahin zu ändern, dass bei den Oelgasverfahren, welche bei mittlerer Rothgluth, also zwischen 700° und 800° arbeiten, die Ausbeute aus 100 Kilogrm. Kreosot 60 Cbm. Gas beträgt. Bei etwas geringeren Temperaturen nimmt die Gasproduktion rasch ab, die Phenole destilliren meist unzersetzt über.

Hiermit hat die den Oelgastechnikern schon längst bekannte Eigenschaft der Phenole, die Gasöle zu verschlechtern, ihre Erklärung gefunden.

Die Bewerthung der Gasöle nach dem Kreosotgehalt behält dadurch ihre Berechtigung, da ein Gehalt von Kreosot im Gasöl eine Verdünnung des Oelgases durch nichtleuchtende Gase hervorruft, eine Erscheinung, welche sich an dem Leuchtwerth des Gases bemerklich macht.

Beiträge zur Kenntniss des Lemongrasöls

von

W. Stiehl.

Ueber die Bestandtheile des Lemongrasöls findet man in der Litteratur eine Reihe sich widersprechender Angaben, welche zum Theil bisher noch nicht berichtigt worden sind. Die chemische Natur des Lemongrasöls ist deshalb noch nicht als vollkommen aufgeklärt zu betrachten. Die Frage nach seiner Zusammensetzung hat in neuerer Zeit ein ganz besonderes Interesse gewonnen wegen der Beziehungen der in demselben enthaltenen aliphatischen Aldehyde $C_{10}H_{16}O$, bezw. deren Acetonkondensationsprodukte, zu den nach Veilchen riechenden Ketonen $C_{13}H_{20}O$.

Dieses veranlasste mich, das Lemongrasöl einer eingehenden und gründlichen Untersuchung zu unterziehen, unter ganz besonderer Berücksichtigung aller in der Litteratur enthaltenen Angaben; im Besonderen war es mir darum zu thun, die ohne Zweifel im Lemongrasöl enthaltenen verschiedenen Aldehyde $C_{10}H_{16}O$ zu trennen und genügend zu characterisiren und gleichzeitig ihre Beziehungen zu den Veichenketonen festzustellen.

Das Lemongrasöl oder indische Verbenaöl wird durch Destillation einer Grasart, Andropogon citratus, in Britisch-Indien, Ceylon, Singapore und auf Java gewonnen[1]) und kommt in Kisten à 12 Flaschen von ca. 600—700 Grm. Inhalt in den Handel. Es wird in dieser Packung direkt von den Pflanzern, bezw. den europäischen Kommissionshäusern an die importirenden Firmen verkauft. Ich halte für nöthig dies besonders hervorzuheben, da im Handel, namentlich in zweiter und dritter Hand, auch verfälschte Oele zu existiren scheinen, und da die

[1]) Nach den heutigen Annahmen liefern: *Andropogon citratus* das vorwiegend Aldehyde $C_{10}H_{16}O$ enthaltende Lemongrasöl oder indische Verbenaöl, *Andropogon nardus* das vorwiegend Alkohole und dabei Citronellal, $C_{10}H_{18}O$, enthaltende Citronellaöl oder ostindische Melissenöl, *Andropogon Schoenanthus* das alkoholhaltige, aldehydfreie indische Geranium- oder Palmarosaöl, *Andropogon muricatus R.* das Vetiveröl. Erstere drei entstehen aus dem Kraute, letzteres aus den Wurzeln.

Originalpackung für die Reinheit und Identität des Oels zu bürgen scheint.

Das Lemongrasöl besitzt eine grünlich-braune Farbe und riecht melissen- und citronenartig. Es enthält neben Kohlenwasserstoffen in der Hauptsache Aldehyde.

Im Jahre 1888 brachten Schimmel u. Co. Leipzig einen Aldehyd $C_{10}H_{16}O$ in den Handel, den sie Citral nannten[1]) und nach einer unbekannten Methode mittelst Natriumbisulfit aus dem Lemongrasöl, bezw. auch aus dem Citronenöl dargestellt hatten. Dieser Aldehyd ist dann später von W. Semmler genauer untersucht worden.

F. D. Dodge[2]) hat zuerst eine Methode angegeben, um aus dem Lemongrasöl mittelst Natriumbisulfilt einen Aldehyd zu isoliren. Er mischte unter kräftigem Rühren das Lemongrasöl mit einer noch warmen Lösung von Natriumbisulfit einige Minuten lang. Diese Mischung erwärmte sich beträchtlich; er erhielt eine feste Bisulfitverbindung, die die ganze Masse zum Erstarren brachte. Nach 2—3 Stunden jedoch verflüssigte sich dieselbe vollkommen, und es war eine dicke Lösung entstanden, auf welcher ein Oel schwamm. Nach 24 Stunden hatte sich das Ganze vollkommen geklärt, sodass das Oel abgetrennt werden konnte, welch' letzteres Dodge jedoch nicht näher untersuchte.

Die wässrige Lösung versetzte Dodge mit Natronlauge und erhielt einen Körper, $C_{10}H_{16}O$, den er untersuchte und „citriodoric Aldehyde" nannte, welche Bezeichnung im Deutschen am besten mit Citriodoraldehyd, bezw. Citriodoral wiedergegeben werden kann. Andererseits hat er die wässrige Aldehydbisulfitlösung bei 100° eingedampft und daraus endlich schöne zolllange Krystalle erhalten, die, wie die Analyse zeigte, die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O.2NaHSO_3 + 4Na_2SO_3 + 50H_2O$ besassen.

Endlich suchte er das Citriodoral mit Säuren auszufällen, aber er erhielt nur Ausfällungen von anorganischen Salzen, während der Aldehyd in Lösung blieb. Er konnte das Citrio-

[1]) Schimmel's Handelsberichte, Oktober 1888.

[2]) Am. Chem. J. 12, 553—564.

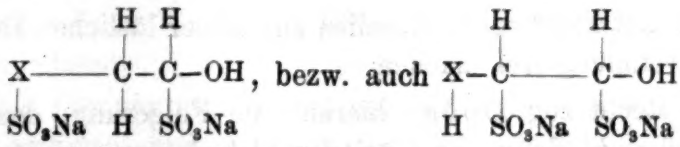
doral nur mit kaustischen Alkalien aus seiner löslichen Doppelbisulfitverbindung frei machen.

Mit Recht zog Dodge hieraus die Folgerung, dass sich die Bisulfitverbindung des Citriodoraldehyds ganz anders verhalte, als die typischen Aldehydbisulfitverbindungen und sagt, dass alle beobachteten Thatsachen die Gegenwart einer eigenthümlichen Verbindung von Aldehyd, schwefliger Säure und Natrium anzeigten.

Der Citriodoraldehyd ist nach Dodge eine hellgelbe Flüssigkeit, deren Dichte bei $15^1/_2{}^0$ 0,8968 beträgt und deren Siedepunkt von Dodge unter schwacher Zersetzung zu 225° angegeben wird. Obgleich sein Präparat schwach rechts drehte, vermuthete er doch, dass der Citriodoraldehyd optisch inaktiv sei. Im Uebrigen zeigte diese Verbindung alle Eigenschaften der Aldehyde und absorbirte ausserdem Brom, ohne jedoch mit diesem charakteristische Additionsprodukte zu geben. Mittelst Chlorwasserstoff erhielt Dodge aus dem Aldehyd Cymol, ebenso durch Einwirkung wasserentziehender Mittel. Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure erhielt er wahrscheinlich einen Alkohol, der jedoch nicht untersucht worden ist. Dodge resumirt seine Untersuchung dahin, dass das Lemongrasöl einen aliphatischen Aldehyd $C_{10}H_{16}O$ mit 2 Aethylenbindungen enthält, der leicht in Cymol übergeführt werden kann.

Es mag hier erwähnt sein, dass Fr. Heusler[1]) das Verhalten des Zimmtaldehyds gegen Natriumbisulfit untersucht und ganz ebenso gefunden hat, wie es Dodge für den Citriodoraldehyd angiebt. Zimmtaldehyd giebt ebenfalls zunächst eine feste Bisulfitverbindung, die aber unter Erwärmen in Lösung geht und als $C_6H_5\,CH:CH\,.\,CHO\,.\,2\,Na\,HSO_3 + 2\,H_2O$ durch Eindampfen isolirt werden kann. Der Zimmtaldehyd lässt sich ebenfalls nur durch Natronlauge aus dieser leichtlöslichen Bisulfitdoppelverbindung wieder abscheiden. Es scheint ein derartiges Verhalten dieser Aldehyde an das Vorhandensein der Gruppirung X—CH=CH . CHO geknüpft zu sein, und nach Fr. Heusler in folgender Weise die Bisulfitverbindung zu bilden:

[1]) Ber. 24, 1805.



Analog dem Zimmtaldehyd $C_6H_5CH{:}CH.CHO$ würde dann der Citriodoraldehyd $C_7H_{13}CH{:}CH\cdot CHO$ sein.

Darauf hat W. Semmler[1]) den von Schimmel u. Co. in den Handel gebrachten Aldehyd $C_{10}H_{16}O$ näher untersucht und mit dem von ihm durch Oxydation von reinem Geraniol (aus indischem Geraniumöl von Andropogon Schoenanthus) erhaltenen Geranial $C_{10}H_{16}O$ verglichen und „da es ihm unmöglich war, einen chemischen Unterschied zwischen Geranial und Citral zu finden" für identisch erklärt. Seit dieser Zeit werden die Ausdrücke Geranial und Citral für gleichwerthig erachtet.

Dann referirte R. Hefelmann[2]) über eine von ihm ausgeführte quantitative Bestimmung des Geranials im Lemongrasöl wörtlich wie folgt.

„Aus 491 Grm. terpenfreiem Lemongrasöl von Heinrich „Hänsel, Pirna, wurden 180 Grm. trockener Aldehydbisulfit-„verbindung, perlmutterglänzende Schuppen, erhalten, welche „bei der Zersetzung mit Soda neben braunem Aldehydharz „63 Grm. farblosen Aldehyd lieferten. An der Luft färbt sich „der Aldehyd schwach gelbgrün. Er ist in allen Verhältnissen „löslich in Alkohol, Aether, Chloroform etc. und lässt sich „unter gewöhnlichem Luftdruck nicht unzersetzt destilliren. „Siedep. 224°—230°. F. W. Semmler fand für Geranial „$C_{10}H_{16}O$ den Siedep. 224°—228°, für Citral 227°—228°. „Geranial ist nach Semmler völlig identisch mit Citral.

„Nach Dodge enthält Lemongrasöl, ebenso wie Melissenöl „und Citronellöl, Citronellon $C_{10}H_{18}O$[3]), das sich von Geranial „besonders auch durch seine geringe Rechtsdrehung unter-„scheidet. Der Aldehyd aus Lemongrasöl war, obwohl er „sonst alle physikalischen Eigenschaften des Geranials besass, „nicht optisch inaktiv, sondern zeigte eine Rechtsdrehung von „0,17 absoluten Kreisgraden.

---

[1]) Ber. 24, 201—211.

[2]) Centr. 65, (1894) I. 45.

[3]) Dodge hat ausserdem noch den Citriodoraldehyd, $C_{10}H_{18}O$ isolirt.

	Geranial	Citral	Aldehyd aus Lemongrasöl	Citronellon
D_{15}^{0}	0,8972	0,8990	0,8986	0,8681
Siedep.	224°—228°	227°—228°	224°—230°	204°—209°
α_D	± 0°	± 0°	+ 0,17	minimal +

„Durch Oxydation des unter vermindertem Druck de-„stillirten Aldehyds aus terpenfreiem Lemongrasöl mittelst „Silberoxydammoniaks nach Semmler wurde ein äusserst „voluminöses Silbersalz von der Zusammensetzung des geranium-„sauren Silbers erhalten.

„Der Aldehyd ist mithin Geranial und wird, durch eine „sehr geringe Menge eines rechtsdrehenden Oeles verunreinigt, „durch Na HSO_3 aus dem terpenfreien Lemongrasöl von „Heinrich Hänsel abgeschieden.“ —

Wie aus dieser Arbeit hervorgeht, hat Hefelmann in terpenfreiem Lemongrasöl nur etwa 13% Geranial nachweisen können, während das Lemongrasöl selbst etwa 80—85% Aldehyde enthält und „terpenfreies“ noch reicher ist. Es müssen demnach wohl noch andere Aldehyde im Lemongrasöl enthalten sein.

Bei seinen Arbeiten über Jron und Jonon hat dann auch Ferd. Tiemann in Gemeinschaft mit F. W. Semmler[1]) sich eingehender mit Geranial und Citral beschäftigt. Er hat ebenfalls Geranial und Citral als identisch gefunden und sagt dabei speziell über die Darstellungsweise aus Lemongrasöl folgendes:

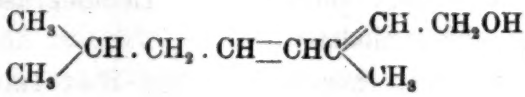
„Der mit den verschiedenen Namen Geranial und Citral „bezeichnete, nach dem Vorgange der Herren Schimmel u. Co. „aus Citronenöl oder Lemongrasöl isolirte, aus der leicht „krystallisirenden Natriumbisulfitverbindung abgeschiedene Al-„dehyd ist ein nahezu farbloses Oel, dessen Siedepunkt unter „12 Mm. Druck bei 110°—112°, unter 20 Mm. Druck bei „117°—119° und unter 23 Mm. Druck bei 120°—122° liegt. „Die Dichte wurde bei 15° $D = 0{,}8972$ und bei 22° $D = 0{,}8844$ „beobachtet. Der Brechungsexponent wurde einmal $n_D = 1{,}4931$ „und ein andermal $n_D = 1{,}486116$ gefunden. Die Molekular-

[1]) Ber. 26, 2708—2729.

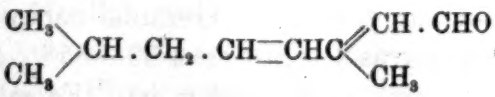
„refraction beträgt in dem einen Falle 49,24 und im anderen „49,32, während sich dieselbe zu 47,53 berechnet.

„Die leicht erhältliche und gut krystallisirende Doppel„verbindung des Citrals mit Natriumbisulfit zeigt ein eigen„artiges Verhalten. Sie geht unter Erwärmen wieder in Lösung, „wenn man sie einige Zeit bei nicht allzu niedriger Temperatur „mit der Flüssigkeit, aus welcher sie sich abgeschieden hat, „in Berührung lässt. Es entsteht dabei das noch nicht näher „untersuchte Natriumsalz einer Sulfonsäure, aus welchem Citral „durch die Karbonate oder Hydrate der Alkalimetalle nicht „mehr abzuscheiden ist. Das aus dem Citronenöl oder Lemon„grasöl abgeschiedene Citral ist inaktiv".

In dieser Abhandlung stellen Tiemann u. Semmler folgende Formeln für Geraniol und Geranial auf:



= Geraniol,



= Geranial = Citral.

Sie schreiben dann weiter:

„Optisch aktive stereochemische Configurationen lassen sich „von dieser Geraniol-, bezw. Geranial-Formel nicht ableiten, da „darin ein asymmetrisches Kohlenstoffatom nicht vorkommt. „Da aber optisch aktive Alkohole bekannt sind, die sich in „Geraniol überführen lassen und die bei geeigneter Oxydation „inaktives Geranial (Citral)liefern, so scheint dies eine Neigung „der doppelten Bindungen zur Wendung nach dem mit Sauer„stoff beladenen, elektronegativen Ende des Moleküls anzudeuten, „wie sie von R. Fittig und seinen Schülern bei dem Studium „der ungesättigten Säuren mehrfach beobachtet worden ist."

F. Tiemann und W. Semmler haben dann dieses Geranial noch eingehender untersucht und eine Reihe Verbindungen daraus hergestellt, deren Aufzählung hier zwecklos ist.

Wie aus dem eben Gesagten hervorgeht, haben F. Tiemann und W. Semmler die Arbeit von Dodge nicht berücksichtigt, denn sonst würde ihnen jedenfalls das gänzlich verschiedene Verhalten von Dodge's Citriodoraldehyd aus Lemongrasöl und von ihrem Citral aus Lemongrasöl gegen

Bisulfit aufgefallen sein. Der Citriodoraldehyd giebt mit Bisulfit eine klare Lösung, die selbst nach dem Kochen und Eindampfen zur Trockne mit kaustischen Alkalien mit Leichtigkeit den Aldehyd regenerirt, während Semmler's Citral und Geranial schon beim Stehen bei nicht allzu niedriger Temperatur oder noch schneller beim Kochen sich in das Natriumsalz einer Sulfonsäure umlagert, die auf keinen Fall mit kaustischen Alkalien das Citral frei werden lässt. Es müssen demnach im Lemongrasöl zwei verschiedene Aldehyde: Citriodoraldehyd und Citral enthalten sein. Auch Hefelmann hat nur das mit Geranial identische Citral isolirt, während der Citriodoraldehyd in die Bisulfitlösung gegangen ist.

Ph. Barbier und L. Bouveault[1]) beschäftigten sich fast gleichzeitig mit Semmler mit dem Studium der aliphatischen Alkohole $C_{10}H_{18}O$ und ihrer Aldehyde $C_{10}H_{16}O$. Sie kommen dabei zu von den Angaben Semmler's und Tiemann's abweichenden Ergebnissen, die in späteren Abhandlungen genauer präcisirt und deshalb weiter unten im Zusammenhange mit ihren Untersuchungen über die Lemongrasöl-Aldehyde mitgetheilt werden sollen. Es mag hier nur erwähnt sein, dass sie in einer dieser Abhandlungen das durch Oxydation von Geraniol erhaltene Geranial, $C_{10}H_{16}O$, für identisch mit dem Citriodoraldehyd von Dodge (allerdings ohne irgend welche eingehendere Untersuchung) erklären[2]) und Lemonal wegen seines Hauptvorkommens im Lemongrasöl nennen.

O. Doebner[3]) hat sich alsdann mit den Aldehyden des Citronenöls, Lemongrasöls und Citronellöls beschäftigt, indem er die von ihm aufgefundene Synthese von α-Alkyl-β-Naphtocinchoninsäuren aus Aldehyden, Brenztraubensäure und β-Naphtylamin zur Identificirung und zur quantitativen Bestimmung dieser Aldehyde in den natürlichen Oelen nutzbar zu machen suchte.

Er stellte zunächst aus Citronellal (Siedep. 202°—207°) und dann aus Citronellaöl, beide von Schimmel u. Co., Leipzig, bezogen, die Citronellal-β-Naphtocinchoninsäure dar,

---

[1]) Compt. rend. **118**, 983—986, 1050—1052, 1154—1157.

[2]) Sie zeigen später die beobachteten Unterschiede.

[3]) Ber. **27**, 2020—2030.

welche farblose Blättchen vom Schmelzp. 225° bildete. Eine quantitative Bestimmung des Citronellals im Citronellaöl liess sich aber deshalb nicht ausführen, weil, um die Bildung von α-Methyl-β-Naphtocinchoninsäure zu vermeiden, ein grosser Ueberschuss an Citronellal, bew. anderem Oel angewendet werden musste. Meines Wissens ist eine derartige Bestimmungsmethode auch von anderer Seite nicht ausführbar gemacht, noch angewendet worden. Zum Nachweis von Citronellal dagegen scheint die Citronellal-β-Naphtocinchoninsäure unter Umständen sehr geeignet zu sein.

Ferner hat O. Doebner auch die Citral-β-Naphtocinchoninsäure erhalten, indem er Citral (Geranial) aus Citronenöl von Schimmel u. Co. (Siedep. 225°) mit Brenztraubensäure und β-Naphtylamin condensirte. Er erhielt citronengelbe Blätter vom Schmelzp. 197°. Auch die Citral-β-Naphtocinchoninsäure dürfte für Geranial (Citral) äusserst charakteristisch sein. Doebner hat alsdann die gleiche Reaction auch auf Citronenöl (Schimmel u. Co., Leipzig) angewendet, und zunächst ein Gemisch verschiedener Naphtocinchoninsäuren erhalten, das zwischen 190° und 230° schmolz und durch fractionirte Krystallisation zwei Körper ergab und zwar:

25 % Schmelzp. 197° = Citral-β-Naphtocinchoninsäure,
75 „ „ 225° = Citronellal-β-Naphtocinchoninsäure.

Es ist sicher, dass sich Doebner irrt und in seinen Schlussfolgerungen zu weit geht, wenn er annimmt, dass im Citronenöl ein Aldehydgemisch von nur $^1/_4$ Citral-Geranial und $^3/_4$ Citronellal enthalten sei[1]), denn es gelingt auch auf anderen Wegen nicht, erhebliche Mengen Citronellal, geschweige denn so bedeutende, wie sie Doebner findet, daraus zu isoliren. Es scheint vielmehr, dass im Citronenöl ebenfalls verschiedene Aldehyde $C_{10}H_{16}O$ enthalten sind, die sich aber kaum durch fractionirte Krystallisation der Naphtocinchoninsäuren trennen lassen. Es gelingt vielmehr den Schmelzpunkt noch wesentlich höher zu erhalten und damit die Anwesenheit anderer Aldehyde nachzuweisen, wie später noch gezeigt werden wird.

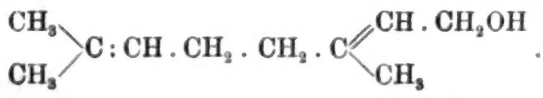
---

[1]) Wie auch Barbier und Bouveault bereits bewiesen haben. Siehe später.

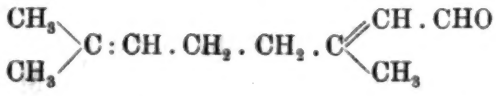
Hier sagt denn auch O. Doebner selbst, dass sich eine genauere quantitative Bestimmung eines Aldehyds in einem ätherischen Oele mittelst der β-Naphtocinchoninsäurereaction nicht realisiren lässt, da letztere nicht in theoretischer Ausbeute verläuft und ein Ueberschuss von Brenztraubensäure und β-Naphtylamin im Verhältniss zur Menge des Aldehyds die Bildung der α-Methyl-β-Naphtocinchoninsäure veranlasst, welche sich den betreffenden β-Naphtocinchoninsäuren beimischt.

Es hat sich deshalb diese Methode auch nicht in der Praxis eingeführt, obwohl eine Bestimmung des Aldehydgehaltes bei diesen Oelen sehr wesentlich ist. Aber auch bei der Identifizirung scheint man vorsichtig sein zu müssen, da die Gemenge von Naphtocinchoninsäuren oft nicht genügend getrennt werden können.

F. Tiemann und W. Semmler[1]) haben alsdann das Geraniol eingehender untersucht und kommen dabei zu folgender Constitutionsformel für dasselbe:



Von letzterer leiten sie dann die folgende Formel für den zugehörigen Aldehyd, Geranial oder Citral, ab:



Sie betonen dann mit Recht, dass die von O. Doebner angegebene bei 197° schmelzende Citryl-β-Naphtocinchoninsäure zur Identificirung des Geranials bei weitem besser geeignet ist, wie das Citral-Semicarbazon, von welchem O. Wallach und W. Naschold[2]) nachgewiesen haben, dass die bei 130° bis 135° schmelzende Verbindung sich in zwei isomere Semicarbazone vom Schmelzp. 150° bezw. 160° und von verschiedenem Habitus zerlegen lässt. O. Wallach hat dann noch in einer Reihe anderer Fälle ähnliche Verhältnisse gefunden, so dass die Semicarbazone zur Identificirung von Aldehyden und Ketonen nur mit Vorsicht zu gebrauchen sind. Die Entstehung

[1]) Ber. 28, 2132. [2]) Das. S. 1957.

zweier isomerer Formen interpretirt O. Wallach durch folgende beiden Formeln:

$$R - CHO + H_2NNHCONH_2 = \left\{\begin{matrix} a)\ RCH : N . NHCONH_2 \\ b)\ RCH . NH . NHCONH \end{matrix}\right\} + H_2O.$$

F. Tiemann und Semmler constatiren ferner noch in dieser Abhandlung, dass die glatte Umwandlung von Citral in Cymol in schlagender Weise beweist, wie leicht bei Einwirkung saurer Agentien auf die Verbindungen der Geraniolreihe Verschiebungen der doppelten Bindung eintreten, und dass durch Oxydation von Geranial Methylheptenon und daraus Aceton und Lävulinsäure erhalten werden.

Wie schon erwähnt, haben sich auch Barbier und Bouveault[1]) mit dem gleichen Gegenstande längere Zeit eingehend beschäftigt. Sie nahmen unter Anderem die von F. D. Dodge begonnene, aber nicht zu Ende geführte Untersuchung des Lemongrasöls wieder auf, indem sie zunächst das Lemongrasöl einer sorgfältigen Vacuumdestillation unterwarfen und folgende Hauptfractionen erhielten:

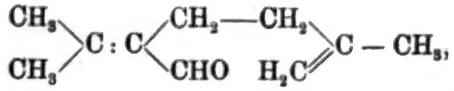
1. 65°—75° bei 12 Mm. (170°—175° bei Atmosphärendruck).
2. 110°—115° bei 12 Mm.
3. Ueber 115° Rückstand.

Sie fanden in der 1. Fraction neben einem Kohlenwasserstoff, den sie für eine Verfälschung hielten und deshalb nicht eingehender untersuchten, in der Hauptsache Methylheptenon, $C_8H_{14}O$, das sie genau identificirten.

In der 2. Fraction musste dann der Citriodoraldehyd von Dodge enthalten sein, den sie dann auch isolirt haben. Die oben erwähnten Untersuchungen von F. Tiemann und W. Semmler über das Geranial und dessen Oxydationsprodukte veranlassten Barbier und Bouveault, auch den Citriodoraldehyd zu oxydiren. Sie erhielten dabei aber abweichende Resultate, indem sich in der Hauptsache Ameisensäure, Essigsäure, Methylheptenon-Carbonsäure, ($C_8H_{13}OCOOH$), und Terebinsäure bildeten, die sie mit Recht veranlassten, für den Citriodoraldehyd von Dodge folgende von F. Tiemann und

[1]) Compt. rend. 118, 983—986, 1050—1052.

W. Semmler's Geranialformel verschiedene Constitution anzunehmen:



die ihrerseits gestattet, die Entstehung von Methylheptenoncarbonsäure, Methylheptenon, Terakonsäure (Terebinsäure) und Cymol aus dem Citriodoraldehyd anschaulich zu machen.

In einer dritten Abhandlung über das Lemongrasöl haben Ph. Barbier und L. Bouveault[1]) die aldehydhaltige zweite Fraction, aus der sie bereits den Citriodoraldehyd Dodge's isolirt hatten, eingehender untersucht, weil sie vermutheten, dass im Lemongrasöl die von den verschiedenen Alkoholen $C_{10}H_{18}O$ sich ableitenden Aldehyde enthalten sein könnten, und weil letztere in naher Beziehung zu dem Citriodoraldehyd stehen mussten.

Zu dem Zwecke haben sie die Hauptfraction des Lemongrasöls einer sorgfältigen Vacuumdestillation unter Anwendung eines Kolonnenaufsatzes unterworfen und folgende zwei Fractionen erhalten:

1. 107°—110° bei 10 Mm.
2. 110°—112° bei 10 Mm.

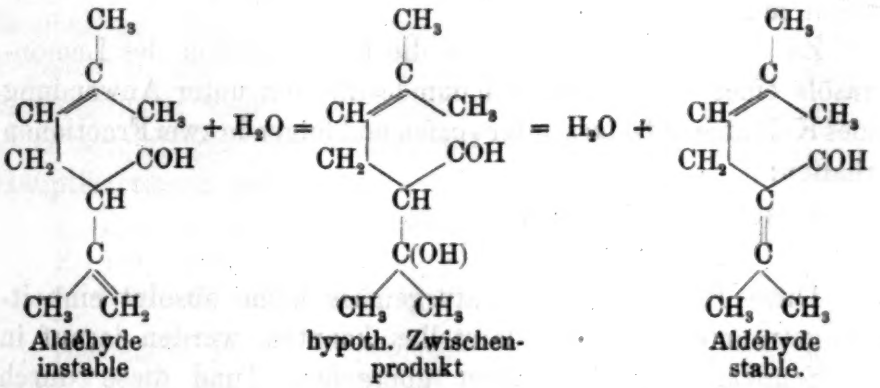
Diese Fractionen, die naturgemäss keine absolut einheitlich getrennte Individuen darstellen konnten, wurden darauf in die Semicarbazidverbindungen übergeführt und diese durch geeignete fractionirte Krystallisation getrennt. Es wurden auf diese Weise 3 verschiedene isomere Semicarbazone gewonnen, die aber, wie Barbier und Bouveault nachweisen, nicht auf Stickstoffisomerie beruhen, sondern ganz zweifellos durch das Vorhandensein mehrerer isomerer Aldehyde $C_{10}H_{16}O$ im Lemongrasöl bedingt werden. Denn durch Zerlegen des bei 171° schmelzenden Semicarbazons und durch Wiedervereinigung des Oels mit Semicarbazid erhält man immer nur das andere bei 135° schmelzende Semicarbazon. Es kann das nicht Wunder nehmen, wenn man berücksichtigt, dass durch Einwirkung der Schwefelsäure bei der Zerlegung des Semicarbazons nach Tiemann und Semmler immer eine Umlagerung in die stabilste Form anzunehmen ist. Das dritte

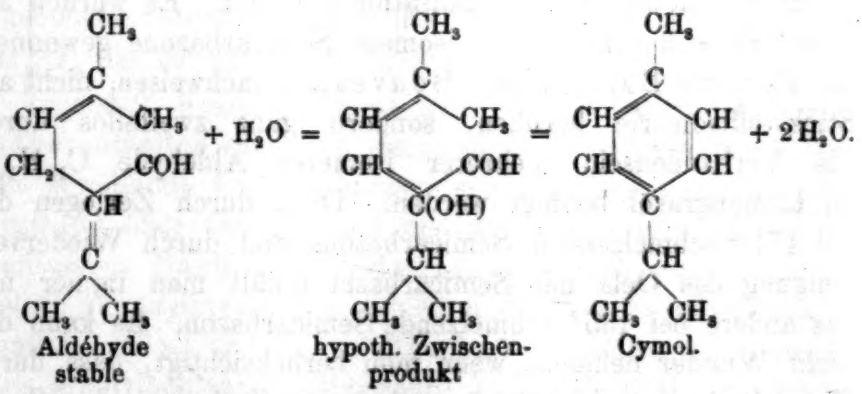
[1]) Compt. rend. **121**, 1159—1162.

Semicarbazon, welches bei 160° schmolz, ist nicht zerlegt worden, wahrscheinlich aus Mangel an Material.

Dagegen konnten sie im Lemongrasöl keinen Aldehyd $C_{10}H_{18}O$, wie man wohl vermuthen könnte, finden; es sind nur Aldehyde $C_{10}H_{16}O$ in demselben enthalten. Barbier und Bouveault schliessen mit Recht, dass im Lemongrasöl (mindestens) 2 acylische Aldehyde $C_{10}H_{16}O$ enthalten sein müssen, von welchen der eine durch Kochen mit Schwefelsäure in den anderen übergeht und beide in diesem Falle endlich Cymol geben.

Diese beiden Forscher nennen den einen Aldehyd, dessen Semicarbazon bei 171° schmilzt, „Aldéhyde instable", und den anderen „Aldéhyde stable". Sie formuliren die Uebergänge in einander und in Cymol wie folgt:





In einer folgenden Abhandlung[1]) bestätigen Barbier und Bouveault nochmals, dass das „aus dem Lemongrasöl extra-

[1]) Compt. rend. 122, 84—86.

hirte Lémonal (Citral) drei isomere Aldehyde enthält, deren Semicarbazone soeben beschrieben worden sind". Sie vervollständigen nun ihre Untersuchungen über diesen Gegenstand, indem sie die durch Oxydation von folgenden Alkoholen $C_{10}H_{18}O$:

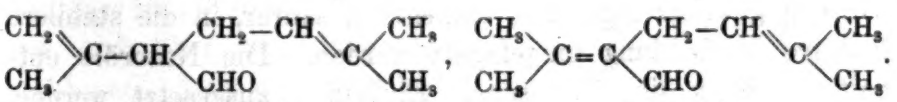
1. Licaréol (l. Linalool).
2. L.-Licarhodol (durch Säuren invertirtes Linalool).
3. Lémonol (Geraniol)

erhaltenen Aldehyde ganz auf dieselbe Weise wie die Lemongrasölaldehyde mit Semicarbazid behandeln.

Sie bekommen aus allen diesen Alkoholen Aldehyde, die dasselbe Semicarbazongemisch, wenn auch in veränderten Mengenverhältnissen, geben, wie sie es aus den natürlichen Aldehyden des Lemongrasöls erhalten haben. Allerdings ist das Licaréal selbst nicht bekannt, da durch Einwirkung der Schwefelsäure das Licaréol selbst schon in Rechts-Licarhodol übergeht und dieses dann beim Oxydiren Licarhodal liefert. „Die Umwandlung von Licaréol in Licarhodol kann mit der „Isomerisation des Eugenols in Isoeugenol, des Safrols in Iso„safrol, des Esdragols in Anethol verglichen werden. In allen „diesen Fällen steigt der Siedepunkt und die Stabilität nimmt „zu, sobald die doppelte Bindung sich dem Centrum nähert".

„Die Beständigkeit des Licarhodols gegenüber verdünnter „Schwefelsäure schliesst aber noch nicht die gleiche Stabilität „des Licarhodals gegen dieses Agens ein, sondern im Gegen„theil das Licarhodal wieder wandelt sich unter dem Einflusse „saurer Agentien zum grösseren Theil in Lémonal (Geranial) „um, wie durch die Semicarbazonreaction schon früher gefunden „worden war".

Den nach ihrer Ansicht nicht umkehrbaren Uebergang von Licarhodal in Lemonal (Geranial) formuliren die beiden Forscher wie folgt:



Licarhodal Lemonal

„Das Licarhodal, welches sich unter den Oxydationsprodukten „des natürlichen Lemonols (Geraniol aus dem Oel von Andro„pogon Schoenanthus) findet, stammt von dem Links-Licarhodol, „welches in dem Oel enthalten ist. Das (nicht mittelst der

„Chlorcalcium- oder Phtalestersäure-Verbindung gereinigte) Le„monol (Geraniol) besitzt in der That immer eine schwache „Linksdrehung, welche die Anwesenheit eines aktiven Körpers „anzeigt".

Barbier und Bouveault haben endlich auch von demselben Gesichtspunkte aus die Aldehyde des Citronenöls untersucht. Sie fanden zunächst in demselben das Citral (Geranial), dessen Semicarbazon bei 135° schmolz. Dann aber gelang es ihnen auch, mit Hilfe der bei 171° schmelzenden Semicarbazidverbindung das Rechts-Licarhodal abzuscheiden und zu charakterisiren. Die bei 160° schmelzenden Nädelchen konnten jedoch nicht mit Sicherheit isolirt werden.

Ausser diesen Aldehyden $C_{10}H_{16}O$ konnten sie jedoch im Citronenöl keinen anderen Aldehyd isolieren und sie sagen dann zum Schluss noch: „Le citral de l'essence de citron ne „contient donc pas de citronellal et la combinaison naphto„cinchonique, décrite par M. Doebner comme dérivant du „citronellal, est sans doute celle qui correspond au Licarhodal".

Man sieht also, dass Barbier und Bouveault zu ganz denselben Schlüssen kommen, die jeder Kenner dieser Oele ziehen muss, nämlich dass, wie schon des öfteren erwähnt worden ist, weder Lemongrasöl noch Citronenöl Citronellal enthalten, dass aber in diesen Oelen ausser den inaktiven Aldehyden $C_{10}H_{16}O$ Geranial und Citriodoraldehyd noch mindestens ein aktiver Aldehyd $C_{10}H_{16}O$, Links- bezw. Rechts-Licarhodal, enthalten sein muss. Ganz dasselbe gilt aber auch von den indischen Geraniumölen (Palmarosaöl etc.), die ausser dem inaktiven Alkohol $C_{10}H_{18}O$ (Geraniol oder Lemonol) noch einen aktiven Alkohol Licarhodol enthalten müssen. Unter Umständen kann aber die Auffindung und Isolierung dieser aktiven Körper mit Schwierigkeiten verknüpft sein, da sie unter Einwirkung gewisser Agentien, namentlich saurer, in die stabilere inaktive Verbindung umgelagert werden. Die Naturöle enthalten, bevor sie chemischen Eingriffen ausgesetzt werden, immer ganz beträchtliche Mengen aktiver Aldehyde bezw. Alkohole, wie ich noch später besonders zeigen werde.

In einer folgenden Mittheilung[1]) bestätigen Barbier und Bouveault nochmals, dass das Lemonol (Geraniol) und das

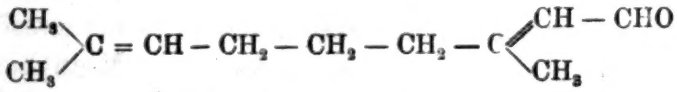
[1]) Compt. rend. 122, 393—395.

Lemonal (Geranial), womit sie denjenigen Aldehyd bezeichnen wollen, dessen Semicarbazon bei 135° schmilzt, bei der Oxydation Methylheptenon, Methylheptenoncarbonsäure und Terebinsäure liefern, und bringen ihre Formeln für dieselben mit denen Tiemann's dadurch in Einklang, dass sie eine Synthese der Geraniumsäure ausführen.

Gleichzeitig haben sie auch die Semicarbazidverbindungen der Lemongrasöl-Aldehyde nochmals eingehender untersucht, dabei abermals gefunden, dass mindestens 3 Aldehyde $C_{10}H_{16}O$ in ungleichen Mengenverhältnissen aus dem Gemisch isolirt werden können, und damit ihre früheren Angaben vollständig bestätigt. Die Entstehung von Terebinsäure und Methylheptenoncarbonsäure bei der Oxydation des Lemonals scheint auf Kosten eines dieser dem letzteren beigemischten aktiven Aldehyds zu erfolgen.

In einer Abhandlung über das Citronellal[1]) bestreiten Barbier und Bouveault nochmals mit Recht die Anwesenheit dieses Aldehyds $C_{10}H_{18}O$ sowohl im Lemongrasöl als auch im Citronenöl, was schon öfter behauptet worden ist; auch nach meinen Untersuchungen findet sich dieser Aldehyd in keinem der beiden Oele.

Darauf stellen Barbier und Bouveault[2]) auf Grund ihrer Untersuchungen folgende Formel für das Lemonal als endgültig bewiesen fest:



und suchen die Umwandlung von Licaréal bezw. Licarhodal in Lemonal durch Annahme einer maleïnoid-fumaroiden Isomerie zu erklären.

Zum Verständniss des Voraufgegangenen mag erwähnt sein, dass Barbier und Bouveault[3]) Licareol direkt in Lemonol und auch über das Licarhodol hinweg verwandelt haben und annehmen, dass das Licarhodol im entgegengesetzten Sinne aktiv wie das Licareol ist und aktive Terpene giebt, während Lemonal inaktiv ist und ein inaktives Terpen giebt. Die Alkohole sind untereinander und vom Lemonol verschieden.

[1]) Compt. rend. 122, 795. [2]) Das. S. 842—844.
[3]) Bull. [3] 15, 594—597.

Endlich geben Barbier und Léser[1]) ihre Darstellungsmethode des Rechts-Licarhodols aus Links-Licareol mittelst Essigsäureanhydrid genauer an und erhalten bei Oxydation des ersteren entweder Aceton, Terebinsäure und Lävulinsäure oder Methylheptenon, Lemonal und Methylheptenoncarbonsäure. Sie schliessen daraus, dass in dem Umwandlungsprodukte des Licareols reichliche Mengen eines vom Lemonol (Geraniol) verschiedenen Alkohols, des Licarhodols, vorkommen. Aus dem Lemonol können Terebinsäure und Methylheptenoncarbonsäure nicht entstehen. Die Bildung von Citral (Geranial) bei der Oxydation deutet aber auf die Gegenwart von Lemonol (Geraniol) im Licarhodol hin; die völlige Reinigung des Licarhodols gelang jedoch nicht.

Neuerdings hat Ferd. Tiemann[2]) unsere jetzige Kenntniss von der Konstitution und von dem chemischen Verhalten des Geranials oder Citrals nochmals zusammengefasst, ohne jedoch dabei die gesammte Litteratur über diesen Gegenstand und speziell über die Lemongrasaldehyde genügend zu berücksichtigen.

Er erwähnt zunächst die von A. Verley aufgefundene Zerlegung des Citrals mittelst Alkalicarbonaten in Methylheptenon und Acetaldehyd und die von ihm mit Erfolg versuchte Reduction des Citrals zu Geraniol. Im Uebrigen konnte er jedoch nichts wesentlich Neues über das Citral berichten.

Bei der Darstellung des Geranials aus Lemongrasöl führt Tiemann an, dass man eventuell vorhandenes Methylheptenon „durch eine sorgfältige fractionirte Destillation zuerst im Dampfstrom und sodann im luftverdünnten Raume völlig abtrennen muss", woraus hervorgeht, dass Tiemann zur Darstellung seines Citrals eine sorgfältig ausgeschiedene Fraction des Lemongrasöls verwendet, oder sogar als gleich erachtet hat.

Zur Charakterisirung und Identifizirung des Citrals empfiehlt er mit Recht die durch Umkrystallisiren leicht zu reinigende α-Citral-β-Naphtocinchoninsäure von O. Doebner, die scharf bei 197° schmilzt, während er die Semicarbazidverbindung ebenfalls als ungeeignet verwirft.

Dagegen kann ich die von Tiemann u. Krüger ausge-

[1]) Bull. [3] 17, 590—596.
[2]) Ber. 31, 820 u. f.

führten Arbeiten, welche zeigen sollen, dass die 3 Semicarbazone von Barbier und Bouveault alle nur dem inaktiven, genau und scharf charakterisirten Geranial (Citral) angehören sollen, nicht als beweisend anerkennen und nach eigenen Erfahrungen, welche sich vollkommen mit den Angaben Barbier's und Bouveault's decken, auch nicht bestätigen. Selbst die sorgfältigst ausgesiedeten Lemongrasölfractionen sind Gemische dreier Aldehyde. Dagegen gelingt es, Geranial bezw. Citral so vollkommen zu reinigen, dass auch nicht die Spur einer bei 171° schmelzenden Semicarbazidverbindung daraus zu isoliren ist. Meine weiter unten angeführten Resultate decken sich demnach vollkommen mit den sorgfältigen Untersuchungen von O. Wallach und W. Naschold, die ebenfalls kein bei 171° schmelzendes Semicarbazon erhalten konnten. Es mag hier schon erwähnt sein, dass derjenige Aldehyd (Licarhodal Barbier), der ein bei 171° schmelzendes Semicarbazon von ganz abweichendem Habitus giebt, auch eine wesentlich höher schmelzende Naphtocinchoninsäure liefert, die sich scharf von der des Citrals unterscheidet. Unser Citral und Geranial waren, nebenbei bemerkt, absolut frei von Methylheptenon.

Wie im Vorstehenden erwähnt, ist schon von Barbier und Bouveault mit aller Schärfe bewiesen und darauf aufmerksam gemacht worden, dass weder im Citronenöl noch im Lemongrasöl Citronellal vorkommt, und dass der Schmelzpunkt 225° einem Gemisch von Naphtocinchoninsäuren isomerer Aldehyde $C_{10}H_{16}O$ zukommt. Es ist auffallend, dass Ferd. Tiemann diese Widerlegung übersehen hat.[1])

In dieser Abhandlung sagt Ferd. Tiemann auch, dass die Kondensation des Geranials mit Aceton nach Claisen ein ausgezeichnetes Hülfsmittel sei, um diesen Aldehyd $C_{10}H_{16}O$ in Form des Pseudojonons mit aller Sicherheit nachzuweisen und scharf zu charakterisiren. Er führt speciell an, dass man mit dieser Methode mit Leichtigkeit das Geranial im Lemongrasöl auffinden könne. Ich bin unabhängig von F. Tiemann ebenfalls zu dieser vortrefflichen Methode zum Nachweise von Aldehyden in ätherischen Oelen gekommen und kann nur bestätigen, dass immer Pseudojonon mit allen seinen Eigenschaften

[1]) Ber. 31, 822.

erhalten wird, sobald Geranial oder Citral in dem Ausgangsmaterial enthalten ist. Ich habe ebenfalls gefunden, dass die früher von Ferd. Tiemann angegebene und auch im D. R. P. 73089 beschriebene Methode wegen der nicht zu vermeidenden überwiegenden Nebenreactionen ungeeignet für die Ausführung dieser Versuche ist und werde späterhin meine ebenfalls mit Natriumalkoholat bewirkte Kondensation ausführlich beschreiben. Ich habe diese Reaction znm Nachweise von Aldehyden zur Grundlage meiner Untersuchung des Lemongrasöls gemacht, indem ich von derselben Voraussetzung, die auch von Tiemann in seiner Veröffentlichung anerkannt worden ist und meine Ansicht bestätigt, ausging, dass man bei Anwendung äusserst schwacher Alkalien und sehr niedriger Temperaturen und unter Ausschluss von Wasser anderweitige chemische Veränderungen während der Kondensation nicht zu befürchten braucht.

Da mich die Kondensation der Gesammtaldehyde des natürlichen Lemongrasöls mit Aceton zu einem Gemisch von Aldehyd-Aceton-Kondensationsprodukten führte, in denen ich das Tiemann'sche Pseudojonon zwar nachweisen, aber aus denen ich es nicht rein isoliren konnte, so entschloss ich mich, die einzelnen Aldehyde des Lemongrasöls zu isoliren und genauer zu untersuchen, um dann die reinen Körper mit Aceton zu kondensiren. Bei der Isolirung war es natürlich nöthig, nur solche Methoden anzuwenden, welche eine Umwandlung dieser leicht veränderlichen Körper möglichst ausschliessen. Ich habe deshalb zunächst das Lemongrasöl einer sorgfältigen fractionirten Destillation, sowohl mit Wasserdampf, als auch im Vakuum und endlich auch unter Atmosphärendruck unterworfen und gefunden, dass im Lemongrasöl ausser inaktiven niedriger siedenden Aldehyden auch aktive höher siedende Aldehyde enthalten sein müssen. Ich habe ferner gefunden, dass in reinem unverfälschtem natürlichem Lemongrasöl weder Geraniol noch Citronellal enthalten ist.

Darauf habe ich mich nach Methoden umgesehen, jene Aldehyde aus dem Lemongrasöl zu isoliren und die reinen Körper behufs Nachweises ihres primären Vorkommens im Lemongrasöl mit den entsprechenden Fractionen zu vergleichen. Es war naheliegend, die entsprechenden Versuche von F. D. Dodge, W. Semmler und F. Tiemann sowie Ph. Barbier und

L. Bouveault zu wiederholen und die so erhaltenen Aldehyde einer vergleichenden Studie zu unterziehen. Darauf wurden sowohl die Lemongrasölfractionen als auch diese Aldehyde mit Aceton condensirt, und die erhaltenen Produkte charakterisirt. Bei diesen Untersuchungen habe ich ein ganz eigenartiges, die einzelnen Aldehyde scharf unterscheidendes, Verhalten der Bisulfitverbindungen unter geeigneten Bedingungen beobachtet, welches mir denn auch als Trennungsmethode gute Dienste geleistet hat.

Es sollen noch weiterhin Versuche angestellt werden, die zu diesen Aldehyden $C_{10}H_{16}O$ gehörenden Alkohole $C_{10}H_{18}O$ näher zu charakterisiren und event. mit bekannten zu identificiren.

Im Folgenden sollen zunächst 3 Aldehyde aus dem Lemongrasöl isolirt, genauer charakterisirt und ihre Acetoncondensationsprodukte untersucht werden.

Zuvor soll aber eine eingehende Untersuchung des Lemongrasöls selbst die Grundlage für diese Arbeit bilden. Es mag hier erwähnt sein, dass die drei verschiedenen Aldehyde, deren Trennung mir aus dem Lemongrasöl gelang und welche ich wie ihre Acetoncondensationsprodukte als von einander verschieden charakterisirte, denjenigen entsprechen, deren Vorhandensein durch die von mir angeführte, unbegreiflicher Weise aber in neuester Zeit sehr wenig berücksichtigte Litteratur bereits indicirt wird. Es sind dies a) der *Citriodoraldehyd* von F. D. Dodge, b) das *Geranial* oder *Citral* von Semmler, bezw. Tiemann und Semmler und c) das *Links-Licarhodal* von Barbier und Bouveault.

I. Untersuchung des Lemongrasöls.

Wie schon in der Einleitung erwähnt, habe ich zunächst das Lemongrasöl einer sorgfältigen fractionirten Destillation unterworfen, deren Resultate im Folgenden mitgetheilt werden sollen.

Es wurden grössere Mengen direct importirten unverfälschten Lemongrasöls gut gemischt und je 50 Kilogrm. mit Wasserdampf in einem Apparat mit Colonnenaufsatz sorgfältig in Fractionen von 2—$2^1/_2$ Kilogrm. zerlegt.

A)

20 Fractionen von 50 Kilogrm. Lemongrasöl.

I.	α_D (1 Dcm.)	= + 10°51′	n_D (20°)	= 1,473	D (20°)	= 0,863
IV.	„ „	= + 7°45′	„ „	= 1,481	„ „	= 0,868
VII.	„ „	= + 0°41′	„ „	= 1,484	„ „	= 0,891
IX.	„ „	= — 0°40′	„ „	= 1,484	„ „	= 0,894
XIII.	„ „	= — 1°—	„ „	= 1,485	„ „	= 0,897
XVII.	„ „	= — 1°30′	„ „	= 1,487	„ „	= 0,899
XX.	„ „	= — 2°5′	„ „	= 1,488	„ „	= 0,902.

B)

25 Fractionen von 50 Kilogrm. Lemongrasöl.

I.	α_D (1 Dcm.)	= — 23°—,	XV.	α_D (1 Dcm.)	= — 1°—,
III.	„ „	= — 15°15′,	XVII.	„ „	= — 1°45′,
VI.	„ „	= — 2°15′,	XXII.	„ „	= — 2°45′,
X.	„ „	= — 1°13′,	XXV.	„ „	= — 2°50′,
XIII.	„ „	= — 0°50′,		—	—.

Es sind in gleicher Weise noch mehrmals grössere Posten Lemongrasöl mit ganz ähnlichen Resultaten fractionirt worden, so dass ich dieselben hier nicht anzuführen brauche. Ich habe diese Destillationsergebnisse überhaupt nur deshalb angeführt, weil sie zeigen, dass Lemongrasöl verschiedener Provenienz manchmal rechtsdrehende und manchmal linksdrehende Kohlenwasserstoffe enthält, dass aber die aktiven Aldehyde (wie ich weiter unten nachweisen werde) linksdrehend, und am schwersten flüchtig sind. Ebenso geht aus Tabelle B hervor, dass in den mittleren Fractionen thatsächlich inaktive Aldehyde (wie ich ebenfalls nachgewiesen habe) enthalten sind, und nicht Mischungen von rechts- und linksdrehenden Körpern, wie man bei A vermuthen könnte. Es findet vielmehr ein Uebergang von aktiven Kohlenwasserstoffen durch inaktive Aldehyde zu aktiven Aldehyden statt.

Herr Dr. Löhr hatte die Liebenswürdigkeit, auf meine Veranlassung hin aus den niedrigsten Fractionen (I—III von A) den Kohlenwasserstoff zunächst durch fractionirte Destillation im Vacuum und unter Atmosphärendruck und endlich über Natrium abzuscheiden.

Die mittelst Dampf erhaltene Fraction I gab bei der Destillation im Vacuum folgendes Resultat:

I.	55°–67°	bei 12 Mm.	40 %
II.	67°–88°	„ 12 „	30 „
III.	88°–100°	„ 12 „	10 „
IV.	100°–110°	„ 12 „	12 „
V.	110°–112°	„ 12 „	9 „.

Die einzelnen Fractionen wurden dann wiederholt im Vacuum destillirt, und die bis 90° siedenden Antheile mit einem Fractionsaufsatz bei Atmosphärendruck zwischen 160° und 175° aufgefangen. Diese die Kohlenwasserstoffe enthaltende Fraction wurde nochmals fractionirt und endlich über Natrium destillirt. Es wurden dabei erhalten:

I.	155°–162°	bei 758 Mm.	} Vorlauf
II.	162°–164°	„ 758 „	
III.	164°–166°	„ 758 „	α_D (1 Dcm.) = + 10° 24′,
			D (20°) = 0,8520,
			n_D = 1,46588,
IV.	166°–168°	„ 758 „	„ „ = + 12° 10′,
V.	168°–170°	„ 758 „	„ „ = + 14° 25′,
VI.	170°–172°	„ 758 „	„ „ = + 18° 2′,
VII.	172°–174°	„ 758 „	„ „ = + 21° 4′,
VIII.	174°–176°	„ 758 „	„ „ = + 24° 30′,
			D (20°) = 0,8456,
			n_D = 1,47023,
IX.	176°–178°	„ 758 „	„ „ = + 26° 33′.
X.	178°	„ 758 „	Rückstand.

Die Fraction I und II scheint hauptsächlich Cymol zu sein, welches sich durch Wasserabspaltung aus den Aldehyden gebildet hat und nebenher durch alle Fractionen sich hindurchschleppt. Die übrigen Fractionen sind zweifellos Mischungen von Rechts-Limonen und Dipenten, welch letzteres durch sein Bromid charakterisirt wurde. Eine eingehendere Untersuchung dieser Kohlenwasserstoffe, besonders auch der linksdrehenden, soll in Kürze wieder aufgenommen werden, da die Untersuchung in Folge anderer Arbeiten seiner Zeit unterbrochen werden musste.

Es wurde darauf in den durch Wasserdampf erhaltenen Lemongrasölfractionen nach Geraniol und Citronellal gesucht; es konnte aber in den von uns verarbeiteten Oelen keines von beiden gefunden werden, so dass O. Doebner und Tiemann die Naphtocinchoninsäure eines der Lemongrasaldehyde mit der

des Citronellals verwechselt oder Material anderer Herkunft gehabt haben müssen.

Die übrigen Lemongrasöl-Fractionen wurden darauf auf das Sorgfältigste im luftverdünnten Raume auseinandergesiedet, und diese Fractionirung bis zur annähernden Constanz der Siedetemperaturen fortgesetzt.

Es konnten so 3 Aldehyd-Fractionen erhalten werden, die folgende Eigenschaften zeigten:

	A.	B.	C.
Siedep. 12 Mm.	106°—108°	117°—120°	126°—135°
Siedep. 760 Mm.	226°—229°	233°—237°	240°—245°
D (20°) . . .	0,8928	0,9020	0,8980
n_D (20°) . . .	1,48451	1,48905	1,48050
α_D (1 Dcm. 20°)	—½°	—5° 6′	—10½°.

Es gelang nicht, Fraction A vollkommen inaktiv zu erhalten. Die Annahme, dass man es hier wohl in der Hauptsache mit Geranial zu thun habe, wurde dadurch zu nichte, dass sich der Schmelzpunkt der daraus dargestellten Naphtocinchoninsäure von 197° bis auf 205° hinaufzog und durch fractionirte Krystallisation in

a) einen schwerer löslichen Antheil vom Schmelzp. 197°

und

b) einen leichter löslichen Antheil vom Schmelzp. 204°—205°

trennen liess.

Von Fraction B wurde in Folge dessen ebenfalls die Naphtocinchoninsäure dargestellt und durch Krystallisation in

a) einen schwerer löslichen Antheil vom Schmelp. 205°

und

b) einen leichter löslichen Antheil vom Schmelzp. 229°

getrennt. In Folge des hohen Siedepunktes dieser Fraction ist es gänzlich ausgeschlossen, dass in derselben Citronellal enthalten sein könne. Ich werde weiter unten durch Analysen etc. zeigen, dass es sich hier um Mischungen aktiver Aldehyde $C_{10}H_{16}O$ handelt.

Aus Fraction C endlich wurde eine bei 244°—246° schmelzende Naphtocinchoninsäureverbindung erhalten.

Man sieht aus dieser methodischen Fractionirung des Lemongrasöls, dass in demselben mehrere Aldehyde vorhanden sein müssen, da mehrere gut unterschiedene α-Alkyl-β-Naphtocinchoninsäuren, die sich bekanntlich nur aus Aldehyden bilden

können, erhalten wurden. Es liegt in der Natur der Sache, dass auf diese Weise keine einheitlichen Produkte erzielt werden können wodurch bewiesen wird, dass selbst sorgfältig ausgesiedete Lemongrasölfractionen niemals für Citral angesprochen werden dürfen. Ich habe mich deshalb nach anderen Trennungsmethoden umgesehen.

II. Abscheidung der Lemongrasöl-Aldehyde mittelst Natriumbisulfit.

Um alle Terpene und Nicht-Aldehyde (Methylheptenon war in dem angewendeten Oele nicht nachweisbar) von vorn herein auszuschliessen, versuchte ich die Lemongrasölaldehyde mittelst Natriumbisulfit abzuscheiden, da ich anfangs glaubte, auf diese Weise zu reinem Citral zu gelangen.

Zu dem Zwecke wurden 10 Kilogrm. aus einem sorgfältig gemischten grösseren Posten direct importirten Lemongrasöls entnommen und mit 20 Kilogrm. käuflicher Natriumbisulfitlösung (ca. 35procent.) und 10 Kilogrm. Eis bei möglichst niedriger Temperatur (um eventuelle Umlagerungen zu vermeiden) bis zur Bildung der festen Bisulfitdoppelverbindung durchgerührt, darauf sofort unter Eiskühlung abgesaugt und gut ausgewaschen und endlich unter sorgfältigster Eiskühlung in einer gut gekühlten Presse unter ca. 300 Atmosphären Druck abgepresst. Die steinharten Bisulfitkuchen wurden in Eiswasser zerkleinert und unter guter Kühlung durch Einrühren von Soda zerlegt. Das auf diese Weise erhaltene Oel wurde sorgfältig gewaschen und mit Wasserdampf oder im Vacuum rectificirt.

Dieses Oel zeigte folgende Eigenschaften:

Siedep. bei 12 Mm. 106°—128°; bei 758 Mm. 225°—243°,
D (20°) 0,8887,
n_D (20°) 1,48306,
α_D (20°) . . . . —4° 13′ (100 Mm. Rohr).

Eine nochmalige Behandlung dieses Oels nach obiger Methode mittelst Bisulfit bewirkte nur, dass die Linksdrehung noch grösser wurde und damit auch der Siedepunkt, die Dichte und der Brechungsexponent sich etwas änderten.

Es sind diese mit Natriumbisulfit abgeschiedenen Aldehyde, allerdings mit Unrecht, zeitweilig als „Citral“ bezeichnet

worden. Man sieht aber aus den mitgetheilten Constanten sofort, dass hier nicht das Geranial Semmler's und Tiemann's vorliegt, denn dieses ist inaktiv und hat einen festen Siedepunkt und andere Constanten. Es liegt hier vielmehr ein Gemisch, und zwar nur aus Aldehyden bestehend, vor. Ich habe auch dieses Gemisch sorgfältig im Vacuum fractionirt und habe dabei Fractionen erhalten, welche ganz übereinstimmende Eigenschaften mit den weiter oben mit A, B und C bezeichneten aus natürlichem Lemongrasöl dargestellten haben, so dass ich sie hier nicht anzuführen brauche. Dagegen muss ich erwähnen, dass ich noch eine kleine Menge einer vierten Fraction von folgenden Eigenschaften erhalten habe:

D.

Siedep. bei 12 Mm. 140°—145°,
D (20°) 0,9200,
n_D (25°) 1,48950,
α_D (1 Dcm. 20°) . −26°.

Dieses Oel roch ausgesprochen nach Cedernholz und gab ebenfalls eine Naphtocinchoninsäure, welche aber bei 251° bis 252° schmolz.

Da ich auf diese Weise kein Geranial (Citral) erhielt, so habe ich mir dasselbe zunächst durch Oxydation von reinstem Geraniol (aus Palmarosaöl von Andropogon Schoenanthus über die Chlorcalciumverbindung bereitet) nach der von W. Semmler[1]) angegebenen Methode mittelst Kaliumbichromat und Schwefelsäure dargestellt, mittelst seiner Bisulfitverbindung ebenfalls nach dem Semmler'schen Verfahren isolirt und mit Soda bei gewöhnlicher Temperatur abgeschieden. Ich habe an meinem Präparate folgende, mit Tiemann's und Semmler's Angaben übereinstimmende Constanten beobachtet:

Siedep. bei 12 Mm. 111°—112°; bei 760 Mm. 224°—227°,
D (20°) 0,8868,
n_D (20°) 1,48752,
α_D . . . . . ±0°

Es ist also unzweifelhaft obiges „sogenannte Citral" ein Aldehydgemisch, während hier die reine Verbindung vorliegt.

Da Tiemann und Semmler[2]) auf ein eigenthümliches Verhalten der Natriumbisulfitverbindung des Geranials bei

[1]) Ber. 23, 2965; 24, 201; 26, 2708. [2]) Das. 26, 2708.

längerem, als 24stündigem Stehen in der Bildungsflüssigkeit aufmerksam machen, und da schon vorher F. D. Dodge[1]) ein nicht minder eigenthümliches Verhalten der Bisulfitverbindung des sog. Citriodoraldehyds aus Lemongrasöl beobachtet hat, welches von demjenigen der Geranialbisulfitverbindung gänzlich verschieden ist, so habe ich zunächst folgende kleine Versuche angestellt.

Ich habe einerseits einen Theil Geranial und andererseits einen Theil des obigen Lemongrasöl-Aldehydgemisches mit zwei Theilen Bisulfitlösung und zwei Theilen Wasser bis zur Bildung der schönen weissen, in beiden Fällen die ganze Masse zum Erstarren bringenden Bisulfitdoppelverbindung geschüttelt und dann sich selbst überlassen.

Nach Verlauf von kaum einer Stunde fing die Bisulfitverbindung der Lemongrasölaldehyde an, sich unter starker Erwärmung zu verflüssigen, während die des Geranials noch vollkommen fest war. Ich schüttelte darauf beide um; nach einiger Zeit hatte sich die Lemongrasaldehyd-Bisulfitverbindung bis auf einen verschwindenden Rest blättriger Kryställchen in ein Oel und eine klare wässrige Lösung zersetzt. Die Geranialbisulfitverbindung war anfangs körnig und hatte sich nach 24 Stunden in schöne seidenglänzende Blättchen umgewandelt. Die wässrige Flüssigkeit war beim Geranial sauer; bei den Lemongrasaldehyden jedoch reagirte dieselbe alkalisch.

Ich habe darauf diesen Versuch wiederholt und habe die festen Bisulfitdoppelverbindungen in ihren Bildungsflüssigkeiten in einem siedenden Wasserbade $^1/_4$ Stunde lang erwärmt und fand dann, dass sich beide verflüssigt hatten, aber das Lemongrasaldehyd-Bisulfit hatte ein Oel abgeschieden, was beim Geranial nicht der Fall war. Ich habe darauf beide abkühlen lassen, wobei die Geranialbisulfitverbindung auskrystallisirte, der Lemongrasaldehydansatz aber nicht, und das Oel von letzterem abgehoben, andererseits die Geranialbisulfitverbindung durch genügendes Abkühlen gut auskrystallisiren lassen und die wässrige Lösung abfiltrirt. Nun habe ich zur Vorsicht die wässrige Lösung beider Ansätze ausgeäthert und nach Ent-

[1]) Am. Chem. J. 12, 553—564.

fernung des Aethers mit Soda versetzt. In keinem Falle konnte ich eine Oelabscheidung beobachten. Darauf habe ich zu beiden Natronlauge gefügt und bekam nun beim Geranial nichts; dagegen schied sich aus der wässrigen Lösung des Ansatzes mit Lemongrasölaldehyden eine reichliche Menge Oel ab, was mich veranlasste, die Versuche von F. D. Dodge sofort zu wiederholen.

Citriodoraldehyd.

Behufs Isolirung des Citriodoraldehyds von F. D. Dodge[1]) habe ich mich mit Vortheil des folgenden Verfahrens bedient, welches auf dem eigenthümlichen Verhalten seiner Bisulfitdoppelverbindung beruht.

1 Kg. der obigen Gesammtaldehyde des Lemongrasöls wurde mit 2 Kg. käuflicher Natriumbisulfitlösung und 2 Kg. Wasser bei gewöhnlicher Temperatur bis zur Bildung der die ganze Masse zum Erstarren bringenden Natriumbisulfitdoppelverbindung durchgeschüttelt und dann entweder abgekühlt und mehrere Stunden beiseite gestellt, bis sich das Ganze wieder verflüssigt hatte, oder besser noch die feste Verbindung bis zur Verflüssigung weiter geschüttelt.

Man erhält auf diese Weise eine klare wässrige Lösung und ein obenauf schwimmendes Oel, welches man abhebt und „beiseite stellt". Die wässrige Flüssigkeit, welche alkalisch reagirt, wird entweder durch Einblasen von Wasserdampf, oder durch mehrstündiges Digeriren mit Soda bei ca. 40°—50° und darauffolgendes Ausäthern von gelösten Oelen befreit.

Die auf diese Weise gereinigte wässrige Lösung giebt auf Zusatz von Soda bei gewöhnlicher Temperatur keine Oelabscheidung mehr. Behufs Isolirung des Citriodoraldehyds wird dieselbe entweder mit einem Ueberschuss von konzentrirter Natronlauge in der Kälte durchgeschüttelt, das sich abscheidende Oel gut gewaschen und mit Wasserdampf bezw. durch Destillation im Vacuum rectificirt, oder aber die Bisulfitlösung wird mit mehr als der berechneten Menge Soda versetzt und mit Wasserdampf der (sich erst beim Kochen der Flüssigkeit abscheidende) Aldehyd überdestillirt.

---

[1]) Am. Chem. J. 12, 553—564.

Der so erhaltene Citriodoraldehyd ist für die folgenden Versuche der gleichen Behandlung mit Bisulfit und der Ueberführung in die nur durch freie Alkalien (bezw. auch durch siedende kohlensaure Alkalien) spaltbare Bisulfitverbindung noch zweimal unterworfen worden, um ein vollkommen einwandfreies reines Produkt zu erzielen. Im Allgemeinen genügt eine einmalige Abscheidung vollkommen.

Der Citriodoraldehyd siedet unter 12 Mm. Druck bei 108°—109° und unter 760 Mm. Druck bei 228°—229°. Sein specifisches Gewicht beträgt bei 20° = 0,8883. Der Brechungsexponent wurde gefunden zu $n_D = 1{,}48538$ bei 20°.

Die Molekular-Refraction berechnet sich zu MR = 49,07; während die Theorie für $C_{10}H_{16}O$ MR $\dagger^2 = 47{,}53$ verlangt. Der Citriodoraldehyd ist optisch inaktiv, also $\alpha_D = \mp 0°$.

Die Elementaranalyse des Citriodoraldehyds gab folgendes Resultat.

0,2246 Grm. gaben 0,6494 Grm. CO_2 und 0,2214 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{16}O$:	Gefunden:
C	78,95	78,85 %[1])
H	10,53	10,95 „ .

Behufs Charakterisirung dieses Aldehyds wurde das Semicarbazon dargestellt. Zu dem Zwecke wurden je 100 Ccm. der von Thiele und Stange[1]) angegebenen Semicarbazidlösung mit 150 Ccm. Alkohol versetzt, nach mehrstündigem Stehen filtrirt und die klare Lösung mit 10 Grm. Citriodoraldehyd versetzt. Nach kurzer Zeit begann die Ausscheidung, und nach 24 Stunden war der grösste Theil des Semicarbazons herauskrystallisirt. Die alkoholische Lösung wurde mit Wasser gefällt und das so erhaltene Semicarbazon ebenfalls aus Alkohol umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt des rohen Semicarbazons lag bei 134°. Durch wiederholte fractionirte Krystallisation aus Methylalkohol unter Zusatz von Wasser wurden zwei Modificationen des Semicarbazons erhalten, deren Schmelzpunkte anstiegen und noch nicht endgültig sicher festgestellt werden konnten.

Es ist bisher nicht gelungen, aus den Semicarbazonen den Citriodoraldehyd wieder abzuspalten.

---

[1]) F. D. Dodge fand: C 78,79%; H 10,82%.

[2]) Ann. Chem. 281, 19.

Ferner wurde aus dem Citriodoraldehyd die β-Naphtocinchoninsäure-Verbindung dargestellt, indem 10 Grm. Citriodoraldehyd, 6 Grm. Brenztraubensäure und 10 Grm. β-Naphtylamin in alkoholischer Lösung ca. drei Stunden lang gekocht wurden. Die so erhaltene rohe β-Naphtocinchoninsäure schmolz bei 203°—204°. Dieselbe wurde mehrfach aus absolut wasserfreiem Alkohol umkrystallisirt und zeigte dann einen konstanten Schmelzpunkt von 204°.

Die Elementaranalyse dieser frisch bereiteten Verbindung ergab:

1. 0,2170 Grm. gaben 0,6372 Grm. CO_2 und 0,1394 Grm. H_2O.
2. 0,2082 Grm. gaben 7,9 Ccm. N bei 17° und 722 Mm. Ba.

	Berechnet für $C_{23}H_{23}NO_2$:	Gefunden: 1.	2.
C	80,00	80,00 %	—
H	6,67	7,10 „	—
N	4,06	—	4,10 %.

Charakteristisch für den Citriodoraldehyd ist sein Verhalten gegen Natriumbisulfitlösung. Schüttelt man 1 Theil Aldehyd, 2 Theile Bisulfit und 2 Theile Wasser, so bildet sich unter starker Erwärmung die Doppelverbindung, welche sofort durch Soda wieder zerlegt werden kann. Erhitzt man aber die Bisulfitdoppelverbindung im Wasserbade oder lässt sie stehen, so tritt eine klare Lösung ein, die bei gewöhnlicher Temperatur mit Soda keinen Aldehyd mehr regenerirt. Erst beim Kochen mit Soda scheidet sich der letztere ab. Besser noch kann man denselben mit Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur regeneriren. Ich fand also die Angaben von F. D. Dodge zutreffend.

Durch Eindampfen lässt sich die Bisulfitverbindung des Citriodoraldehyds $C_{10}H_{16}O \cdot 2\,NaHSO_3$ isoliren und bildet schöne zolllange, seideglänzende Nadeln, die mit Natronlauge den Citriodoraldehyd regeneriren.

Der Citriodoraldehyd bezw. seine Bisulfitdoppelverbindung sind sehr beständige Verbindungen. Selbst nach längerem Erwärmen scheidet sich der Citriodoraldehyd mit Natronlauge quantitativ wieder ab.

Ein dem Citriodoraldehyd ähnliches Verhalten gegenüber Natriumbisulfit zeigt auch der Zimmtaldehyd, der, wie

Fr. Heusler[1]) angiebt, als $C_6H_5C_2H_3(SO_3Na)CH(OH)SO_3Na + 2H_2O$ in Lösung geht, und nur mit Natronlauge den Zimmtaldehyd regenerirt. In Analogie mit $C_6H_5CH:CH.CHO$ scheint der Citriodoraldehyd die folgende Gruppirung zu besitzen: $C_7H_{13}CH:CH.CHO$.

Nachdem durch das Vorstehende der Citriodoraldehyd genügend charakterisirt worden ist, habe ich denselben wie folgt mit Aceton kondensirt.

50 Grm. gut getrockneter Citriodoraldehyd wurden in 200 Ccm. absolut trocknem Aceton gelöst und auf 0° abgekühlt. Ferner wurden 2,5 Grm. Natrium in 50 Ccm. wasserfreiem Alkohol gelöst und ebenfalls auf 0° abgekühlt. Endlich wurden noch 10 Grm. Weinsäure in 50 Grm. Wasser gelöst.

Zu der Citriodoraldehyd-Aceton-Lösung wurde unter beständiger Abkühlung die Natriumäthylatlösung hinzugefügt; nach 15 Minuten langer Einwirkung wurde die Reaction durch Hinzufügen der Weinsäurelösung unterbrochen.

Hierauf wurde Aceton und Alkohol mit Wasserdampf abdestillirt, das zurückbleibende Oel von der Weinsteinlösung abgehoben und gewaschen. Das so erhaltene Oel wurde entweder im luftverdünnten Raume rectifizirt oder direkt mit Hülfe seiner Natriumbisulfitverbindnng, die es beim Kochen infolge der Gruppirung $C_9H_{15}CH:CH.CO.CH_3$ analog dem Zimmtaldehyd bezw. auch Citriodoraldehyd, bilden kann, gereinigt.

Zu dem Zwecke wurden 50 Grm. Roh-Acetoncondensationsprodukt mit 100 Ccm. Natriumbisulfitlösung und 100 Ccm. Wasser ca. 3 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Abkühlen wurden die Nicht-Ketone durch Ausäthern sorgfältig entfernt und die Bisulfitdoppelverbindung des Citriodoryliden-Acetons unter Eiskühlung mit Natronlauge zerlegt.

Das ausgeschiedene Oel wurde zuerst mit gespanntem (oder überhitztem) Dampfe gereinigt und dann im luftverdünnten Raume rectificirt.

Das Citriodoryliden-Aceton $C_9H_{15}CH:CH.CO.CH_3$ siedet unter 12 Mm. Druck bei 149°—152° hat eine Dichte von 0,8980 bei 20° und einen Brechungsexponenten $n_D = 1{,}52903$ bei 20°.

---

[1]) Ber. 24, 1805.

Die Molekular-Refraction berechnet sich zu MR = 65,94, während die Theorie für $C_{13}H_{20}O_3$ MR $\dagger^3$ = 60,94 verlangt.

Die Elementaranalyse des Citriodoryliden-Acetons gab folgendes Resultat:

0,1853 Grm. gaben 0,5512 Grm. CO_2 und 0,1800 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{13}H_{20}O$:	Gefunden:
C	81,25	81,12 %
H	10,42	10,70 „ .

Behufs Charakterisirung dieses Ketons wurde das Semicarbazon genau ebenso, wie bei dem Citriodoraldehyd selbst beschrieben ist, dargestellt.

Zur Reinigung und Krystallisation des Semicarbazons eignet sich am besten ein Ligroin vom Siedepunkte 105°—140°.

Das reine Semicarbazon stellte feine Blättchen dar, die bei 134°—135° schmolzen.

Die Umlagerung des Ketons zu dem Cyclo-Citriodoryliden-Aceton soll noch in Angriff genommen werden.

Ebenso steht bis jetzt noch die Charakterisirung des durch Reduction des Citriodoraldehyds erhaltenen Alkohols aus.

Man sieht aus dem abweichenden Schmelzpunkt der Citriodoryl-β-Naphtocinchoninsäure, aus dem abweichenden Verhalten des Citriodoralbisulfits und vor allem an dem Citriodoryliden-Aceton, das ganz andere Eigenschaften als das Pseudojonon Tiemanns[1]), das Kondensationsprodukt von Citral (Geranial) mit Aceton hat, dass hier aus dem Lemongrasöl ein andrer Aldehyd als das Citral von Semmler[2]), Tiemann und Semmler[3]) isolirt worden ist, und zwar ein Aldehyd $C_{10}H_{16}O$, wie die Analysen zeigen.

Es sind noch Versuche im Gange, die die Verschiedenheit auch bei anderen Reactionen zeigen werden und die Licht bringen sollen in die Art der Isomerien zwischen Citriodoraldehyd und Geranial; so viel scheint sicher, dass der Citriodoraldehyd die Konfiguration $C_7H_{13}CH:CH.CHO$ hat, während dem Geranial eine andere zukommen muss.

Ich habe nunmehr versucht, nach der von Tiemann und Semmler angegebenen Methode auch das im natürlichen Lemongrasöl enthaltene Geranial oder Citral zu isoliren und durch Vergleich der beiden die Verschiedenheit noch evidenter zu machen.

[1]) Ber. 26, 2692. D.R.P. Nr. 73089. [2]) Das. 24, 201. [3]) Das. 26, 2709.

Citral = Geranial.

Wie Semmler und Tiemann angeben, kann man aus dem Lemongrasöl einen Aldehyd $C_{10}H_{16}O$, das Citral, isoliren, welcher vollkommen identisch ist mit dem durch Oxydation von Geraniol zu erhaltenden Geranial. Bei der Darstellung dieses Aldehyds muss man beachten, dass das Geranialbisulfit mit überschüssigem Natriumbisulfit in der Bildungsflüssigkeit bei längerem Stehen, selbst schon bei verhältnissmässig noch nicht sehr hoher Temperatur, ebenfalls in Lösung geht, aber zum Unterschiede vom Citriodoraldehyd aus der dabei entstehenden (echten) Sulfonsäure weder durch Soda noch durch Natronlauge, selbst nicht bei Siedetemperatur, regenerirt werden kann. Erwärmt man, so findet die Umwandlung schneller statt. Ferner muss man beachten, dass ein Ueberschuss von stark saurem Bisulfit angewendet wird, da sich so überhaupt nur Geranial bilden kann.

Unter Zugrundelegung dieser Angabe habe ich folgendes Verfahren angewendet.

Es wurde 1 Kilogrm. der Gesammtaldehyde aus Lemongrasöl mit 2 Kilogrm. Natriumbisulfit (40%—50%) und 2 Kilogrm. Wasser unter Abkühlen bis zur Bildung der Bisulfitdoppelverbindung durchgeschüttelt und die Temperatur dann auf ca. 45°—50° steigen gelassen. Hierauf wird das Ganze an einem kühlen Orte (Keller) ruhig sich selbst überlassen und nach 24 Stunden das schön krystallisirte Geranialbisulfit von der wässrigen Lösung und von dem begleitenden Oel abgesaugt bezw. durch sorgfältiges Waschen mit Alkohol und Aether davon befreit.

Man kann die Bisulfitverbindung zum Ueberfluss auch noch auf porösen Thonplatten trocknen und dann mit Sodalösung in der Kälte das Geranial (Citral) abspalten.

Für die folgende Untersuchung ist das so erhaltene Geranial derselben Operation noch einmal unterworfen worden, um ein einwandfreies Präparat zu haben.

Die wässrige von dem Geranialbisulfit abfiltrirte Lösung wurde mit Soda einige Stunden lang bei ca. 45° digerirt und nach dem Abkühlen mit Aether extrahirt. Die so gereinigte wässrige Lösung gab auf Zusatz von Natronlauge den im voraus-

gegangenen Abschnitte beschriebenen Citriodoraldehyd von Dodge.

Das abgetrennte bezw. mit Aether extrahirte Oel wurde mit dem beim Citriodoraldehyd auf gleiche Weise gewonnenen vereinigt und „beiseite gestellt".

Ferner wurde auch Geranial nach der von Semmler angegebenen Vorschrift aus dem Geraniol des Palmarosa-Oels dargestellt und mittelst der Bisulfitverbindung gereinigt, wie schon weiter oben angegeben wurde. Endlich wurden auch die Lemongrasaldehyde zuvor durch Säuren in Geranial umgelagert und dieses wie soeben beschrieben mit Bisulfit gereinigt.

Dieses Geranial aus Geraniol, sowie das eben beschriebene Geranial (bezw. auch Citral genannt) aus natürlichem und invertirtem Lemongrasöl wurden beide gleichzeitig zu den folgenden Versuchen verwendet. Dabei konnte kein Unterschied zwischen Citral aus Lemongrasöl und Geranial aus Geraniol festgestellt werden. Dagegen zeigt der im 1. Abschnitt beschriebene Citriodoraldehyd ein wesentlich anderes chemisches Verhalten.

Ich werde mich im Folgenden des Ausdruckes Geranial auch für das identische Citral aus Lemongrasöl bedienen, um die Verschiedenheit mit dem Citriodoraldehyd besser zum Ausdruck zu bringen.

Das Geranial siedet unter 12 Mm. Druck bei 111°—112° und unter 760 Mm. Druck bei 225°—227°. Sein spec. Gew. beträgt bei 20° 0,8868. Der Brechungsexponent wurde gefunden zu $n_D = 1{,}48752$ bei 20°.

Die Molekular-Refraction berechnet sich zu MR = 49,34; während die Theorie für $C_{10}H_{16}O$ $\}^2$ MR = 47,53 verlangt. Geranial ist optisch inaktiv, also $a_D = \pm 0°$.

Die Elementaranalyse des Geranials gab folgendes Resultate:

0,2150 Grm. gaben 0,6247 Grm. CO_2 und 0,2108 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{16}O$:	Gefunden:
C	78,95	79,20 %
H	10,53	10,89 „ .

Behufs Charakterisirung dieses Aldehyds wurde das Semicarbazon in genau derselben Weise, wie aus dem Citriodoraldehyd dargestellt. Der Schmelzpunkt des Rohproduktes lag bei 141°. Auch dieses Semicarbazon konnte in 2 Modificationen durch

fractionirte Krystallisation gespalten werden. Hier wurde die Trennung bis zu Ende durchgeführt, um zu zeigen, dass nur die von O. Wallach und W. Naschold[1]) angegebenen Schmelzpunkte 150° und 160° erhalten werden können, und nicht auch der von Tiemann angegebene von 171°, der sicher einer Verunreinigung des Geranials angehört.

Es wurden erhalten:

α-Geranial-Semicarbazon schwerer löslich, giebt glänzende Schuppen vom Schmelpunkte 160°.

β-Geranial-Semicarbazon leichter löslich, giebt lange, dünne, abgestumpfte Säulchen vom Schmelpunkte 150°.

Es ist bisher nicht gelungen, das Geranial aus diesen Semicarbazonen zu regeneriren.

Ferner wurde das Geranial ebenfalls analog wie der Citriodoraldehyd mit Brenztraubensäure und β-Naphtylamin in die Geranyl- β-Naphtocinchoninsäure übergeführt, welche roh bei 197° schmolz.

Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus absolut wasserfreiem Alkohol wurde die reine, ebenfalls bei 197° schmelzende Verbindung erhalten.

Die Elementaranalyse dieser Substanz gab:

a) aus Geraniol-Geranial:

1. 0,2109 Grm. gaben 0,6153 Grm. CO_2 und 0,1356 Grm. H_2O.
2. 0,1666 Grm. gaben 6,4 Ccm. N bei 20° und 717 Mm. Ba.

b) aus Lemongrasöl-Geranial:

3. 0,2170 Grm. gaben 0,4323 Grm. CO_2 und 0,0926 Grm. H_2O.
4. 0,2082 Grm. gaben 7,9 Ccm. N bei 17° und 722 Mm. Ba.

	Berechnet für $C_{22}H_{23}NO_2$:	Gefunden: 1.	2.	3.	4.
C	80,00	79,60	—	80,20 %	—
H	6,67	7,10	—	6,90 „	—
N	4,06	—	4,10	—	4,10 %.

Charakteristisch für das Geranial ist sein Verhalten gegen Natriumbisulfitlösung. Schüttelt man 1 Theil Geranial, 2 Theile Bisulfitlösung und 2 Theile Wasser, so bildet sich unter starker Erwärmung nach kurzer Zeit die Doppelverbindung, welche nach einigem Stehen bei niedriger Temperatur schön krystallisirt.

[1]) Ber. 28, 1957.

Durch Soda kann bei gewöhnlicher Temperatur das Geranial wieder abgespalten werden. Lässt man aber das Bisulfitgemisch bei nicht allzu niedriger Temperatur einige Zeit stehen, oder erwärmt man es auch nur kurze Zeit im Wasserbade, so geht alles in Lösung. Aber im Gegensatz zu der Citriodoraldehyd-Doppelverbindung lässt sich das Geranial weder durch Soda noch durch Natronlauge, weder bei gewöhnlicher Temperatur noch beim Kochen regeneriren. Es hat sich aus dem Geranial nach F. Tiemann's Angaben[1]) wahrscheinlich das Natriumsalz einer echten Sulfonsäure gebildet, welches durch Eindampfen isolirt werden kann, und das bisher nicht weiter untersucht worden ist.

Das Geranialbisulfit verhält sich demnach nicht wie Zimmtaldehyd und auch nicht wie Citriodoraldehyd, was nur auf einer verschiedenen Anordnung der der Aldehydgruppe benachbarten Gruppen beruhen kann.

Nachdem sowohl das Geranial aus Geraniol als auch das Geranial (Citral) aus Lemongrasöl durch obige Verbindungen als vollkommen identisch charakterisirt worden sind, habe ich das Geranial nach genau derselben Methode, wie sie beim Citriodoraldehyd beschrieben worden ist, mit Aceton kondensirt und das Condensationsprodukt in genau derselben Weise mit Hülfe der Natriumbisulfitverbindung gereinigt.

Das Geranyliden-Aceton $C_{10}H_{16}:CH\,CO\,CH_3$ siedet unter 12 Mm. Druck bei 143°—145° hat eine Dichte von 0,9037 bei 20° und einen Brechungsexponenten von $n_D = 1{,}52736$ bei 20°.

Die Molekularrefraction berechnet sich zu MR = 65,35; während die Theorie für $C_{13}H_{20}O$ $\}^3$ 60,94 verlangt.

Die Analyse des Geranyliden-Acetons ergab:

0,1831 Grm. gaben 0,5450 Grm. CO_2 und 0,1775 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{13}H_{20}O$:	Gefunden:
C	81,25	81,17 %
H	10,42	10,77 „

Behufs Charakterisirung dieses Ketons wurde das Semicarbazon, genau wie im Falle des Citriodoryliden-Acetons bezw. des Citriodoraldehyds beschrieben ist, dargestellt und aus Ligroin umkrystallisirt.

---

[1]) Ber. 26, 2710.

Das reine Semicarbazon des Geranyliden-Acetons bildet feine, spröde Nädelchen, die bei 110°—112° schmelzen.

Die Umlagerung dieses Ketons zu dem Cyclo-Geranyliden-Aceton, zu dem Jonon Tiemann's, mittelst Schwefelsäure wird in einer späteren Mittheilung besprochen werden.

Aus dem eben Mitgetheilten geht hervor, dass es thatsächlich gelingt, aus dem natürlichen Lemongrasöl ausser dem Citriodoraldehyd auch einen mit Geranial identischen Aldehyd zu isoliren, dessen Eigenschaften mit dem Citral Tiemann's übereinstimmen, und dessen Acetoncondensationsprodukt mit dem Pseudojonon identisch ist. Es zeigen diese Versuche sehr eclatant, dass sich die Acetoncondensationsprodukte der Aldehyde sehr gut zur Identifizirung bezw. auch Charakterisirung der Aldehyde eignen.

Es gelingt aber nur höchstens 10% Geranial aus dem natürlichen Lemongrasöl zu isoliren, bezw. mit diesen Methoden nachzuweisen. Wenn man aber das natürliche Lemongrasöl durch chemische Eingriffe verändert, z. B. die Aldehyde desselben mit Schwefelsäure umlagert, so erhält man mehr oder weniger reines Geranial bezw. Citral in weit grösserer Ausbeute, das dann, je nachdem die Umlagerung mehr oder weniger vollkommen durchgeführt wurde, ein mehr oder minder reines einheitliches Pseudojonon und Jonon giebt.

Ich werde, wenn ich auf die Umlagerungserscheinungen der natürlichen Lemongrasöl-Aldehyde zu sprechen komme, auf die Verhältnisse der Aldehyde zum Geranial und zum Jonon noch näher einzugehen haben.

Es bleibt nun noch übrig, einen dritten und zwar optisch activen Aldehyd zu beschreiben, den ich in den bei der Darstellung der Citriodoral-Bisulfitverbindung und des Geranialbisulfits erhaltenen Oelen aufgefunden habe und seine Darstellungs- bezw. Trennungsmethode aus dem natürlichen Lemongrasöl anzugeben. Dieser ist das von Barbier und Bouveault öfter erwähnte, aber noch nicht isolirte Links-Licarhodal.

Allo-Lemonal = Links-Licarhodal Barbier.

Barbier und Bouveault vermutheten im Lemongrasöl noch einen dritten Aldehyd, dessen Semicarbazon um 171° schmelzen sollte. Wenn man nämlich den Citriodoraldehyd und

das Geranial aus den Gesammtaldehyden des Lemongrasöls abscheidet, so erhält man ein Oel, welches bei der Darstellung obiger Aldehyde „beiseite gestellt“ wurde. Dieses Oel besteht ebenfalls aus Aldehyd, es ist aber optisch activ und hat einen wesentlich höheren Siedepunkt als das Geranial und der Citriodoraldehyd.

Ebenso kann man nachweisen, dass die optische Activität und der hohe Siedepunkt der Gesammtaldehyde des Lemongrasöls durch die Anwesenheit eines von Geranial (Citral) und von Citriodoraldehyd verschiedenen optisch activen Aldehyds $C_{10}H_{16}O$ bedingt wird. Dieser dritte Lemongrasaldehyd soll Allo-Lemonal genannt werden, da der Name Lemonal von Barbier und Bouveault für Geranial und Citriodoral gebraucht wird, und da Iso-Lemonal in Beziehung zu den cyclischen Verbindungen der Iso-Geranium- bezw. Iso-Lemoniumreihe gebracht werden könnte. Ich habe diesen Aldehyd absichtlich nicht Links-Licarhodal genannt, weil diese Bezeichnung mehr die Beziehung zu dem Alkohol als zum Lemongrasöl andeutet und weil Allo-Lemonal die Priorität Barbier's ebenfalls wahrt.

Behufs Gewinnung des Allo-Lemonals bezw. behufs Trennung dieses Aldehyds von den andern, geht man abermals von dem verschiedenen Verhalten der Bisulfitverbindungen aus. Man kann die Bedingungen so wählen, dass der Citriodoraldehyd in seiner, nur durch Natronlauge wieder spaltbaren Bisulfitverbindung in Lösung geht, und das Geranial sich als nicht regenerirbare Sulfonsäure löst, während das Allo-Lemonalbisulfit wieder in Allo-Lemonal zerfallen ist. Man kann aber auch die Bedingungen so wählen, dass Citriodoraldehyd in Lösung, Geranial als Bisulfitverbindung und Allo-Lemonal als Oel gleichzeitig anwesend sind und getrennt werden können.

Die Darstellung des Allo-Lemonals kann auf folgende Weise geschehen:

1 Kilogrm. der Gesammtaldehyde des Lemongrasöls wird mit 2 Kilogrm. Natriumbisulfit und 2 Kilogrm. Wasser bis zur Bildung der festen Bisulfitdoppelverbindung geschüttelt und darauf sogleich bis zur Zerlegung der Bisulfitdoppelverbindung weiter geschüttelt, welche in Folge der bedeutenden Reactionswärme bei der Bildung der löslichen Natriumbisufitverbindung des Citriodoraldehydbisulfits stattfindet. Man hat

dann das wenige gebildete Geranialbisulfit bei dieser Temperatur zur Sulfonsäure umgelagert, das Citriodoralbisulfit in wässrige Lösung gebracht und das bei dieser Temperatur unbeständige Allo-Lemonalbisulfit gespalten, so dass man das Allo-Lemonal direkt abheben und waschen kann.

Das so gereinigte Allo-Lemonal enthält aber geringe Mengen des zugehörenden Alkohols Allo-Lemonol, welcher sich durch die reducirenden Eigenschaften der schwefligen Säure bei höherer Temperatur bildet.

Man schüttelt deshalb wiederum 250 Grm. Allo-Lemonal mit 500 Grm. Natriumbisulfit und 500 Grm. Wasser bis zur Bildung der festen Doppelverbindung, kühlt eventuell noch ab, isolirt sofort die Bisulfitverbindung durch Absaugen und wäscht dieselbe mit Alkohol und Aether. Nach dem Trocknen auf porösen Thonplatten trägt man das Allo-Lemonalbisulfit in verdünnte Sodalösung ein, wobei das Allo-Lemonal sich mit Leichtigkeit abscheidet.

Das reine Allo-Lemonal kann entweder mit Wasserdampf oder durch Destillation im luftverdünnten Raume rectificirt werden.

Das Allo-Lemonal siedet unter 12 Mm. Druck bei 117° bis 119° und unter 760 Mm. Druck bei 233°—235°. Das spec. Gew. beträgt bei 20° 0,9017. Der Brechungsexponent wurde gefunden zu $n_D = 1{,}48306$ bei 20°.

Die Molekular-Refraction berechnet sich zu MR = 48,15, während die Theorie für $C_{10}H_{16}O$ ^{2}MR = 47,53 verlangt. Das Allo-Lemonal ist optisch links drehend und zwar wurde α_D 1 Dcm. = −5° 05′ beobachtet, doch wurden auch Drehungen bis $\alpha_D = -12°$ erhalten.

Die Elementaranalyse des Allo-Lemonals gab folgendes Resultat:

1. 0,2288 Grm. gaben 0,6608 Grm. CO_2 und 0,2271 Grm. H_2O.
2. 0,2058 Grm. gaben 0,5962 Grm. CO_2 und 0,2024 Grm. H_2O.

	Berechnet für		Gefunden:	
	$C_{10}H_{16}O$:	$C_{10}H_{18}O$:	1.	2.
C	78,95	77,92	78,77	79,00 %
H	10,53	11,69	11,05	10,92 „ .

Die Molekulargewichtsbestimmung des Allo-Lemonals nach Raoult in Benzol gab bei $G = 28{,}10$ $\Delta_m = 49$.

1. $G = 0{,}3218$, $\Delta = 0{,}340°$, $M = 165$
2. $G = 0{,}4580$, $\Delta = 0{,}489°$, $M = 163$ } Berechnet $M = 152$.
3. $G = 0{,}5632$, $\Delta = 0{,}618°$, $M = 159$

Das Semicarbazon wurde genau, wie beim Citriodoraldehyd, bezw. beim Geranial beschrieben ist, dargestellt.

Der Schmelzpunkt des Rohproduktes lag bei 165°—166°. Bemerkenswerther Weise konnte dieses Semicarbazon nicht in 2 Modificationen gespalten werden, was beispielsweise auch beim Benzaldehyd nicht möglich ist. Es wurde vielmehr ein einheitliches, in prachtvollen Tafeln krystallisirendes, bei 169° schmelzendes Semicarbazon erhalten.

Die Analyse des Allo-Lemonal-Semicarbazons gab folgendes Resultat:

1. 0,2124 Grm. gaben 0,4900 Grm. CO_2 und 0,1686 Grm. H_2O.
2. 0,2931 Grm. gaben 0,6817 Grm. CO_2 und 0,2505 Grm. H_2O.
3. 0,1168 Grm. gaben 21,8 Ccm. N bei 17° und 715 Mm.

	Berechnet für $C_{10}H_{16}NNHCONH_2$:	Gefunden: 1.	2.	3.
C	63,16	62,91	63,40 %	—
H	9,09	8,80	9,40 „	—
N	20,10	—	—	20,30 %.

Es ist bisher nicht gelungen, das Allo-Lemonal aus dem Semicarbazon wieder abzuspalten.

Ferner wurde das Allo-Lemonal genau ebenso wie der Citriodoraldehyd und das Geranial in die Allo-Lemonyl-β-Naphtocinchoninsäure übergeführt, welche roh bei 235° schmolz.

Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol wurde die reine, ebenfalls bei 235° schmelzende Verbindung erhalten.

Die Elementaranalyse dieser Verbindung gab:

1. 0,1469 Grm. gaben 0,4323 Grm. CO_2 und 0,0926 Grm. H_2O.
2. 0,1077 Grm. gaben 4,0 Ccm. N bei 16° und 722 Mm. Ba.
3. 0,2217 Grm. gaben 9,0 Ccm. N bei 23° und 711 Mm. Ba.

	Berechnet für $C_{23}H_{28}NO_2$:	Gefunden: 1.	2.	3.
C	80,00	80,20 %	—	—
H	6,67	6,90 „	—	—
N	4,06	—	4,10	4,20 %.

Charakteristisch für das Allo-Lemonal ist sein Verhalten gegen Natriumbisulfitlösung. Schüttelt man 1 Theil Allo-Lemonal mit 2 Theilen Bisulfitlösung und 2 Theilen Wasser,

so bildet sich unter nur schwacher Erwärmung verhältnissmässig langsam die krystallisirte Bisulfitverbindung. Durch Soda kann schon bei niederer Temperatur das Allo-Lemonal wieder abgespalten werden. Erwärmt man aber das Bisulfitgemisch auf ca. 60°, so scheidet sich sofort das Allo-Lemonal quantitativ wieder ab. Erwärmt man längere Zeit, so wird das gesammte Allo-Lemonal zum Alkohol, Allo-Lemonol, reducirt. Es unterscheidet sich demnach ganz wesentlich vom Citriodoraldehyd, der bekanntlich in Lösung geht und regenerirt werden kann, und vom Geranial, das unter diesen Umständen zu der nicht spaltbaren Sulfonsäure umgelagert wird. Das Allo-Lemonal scheidet sich also vollkommen ohne jeden Zusatz ab und wird bei längerem Kochen zum Alkohol reducirt.

Ausserdem muss das Allo-Lemonal ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten, da es optisch aktiv ist.

Das so charakterisirte Allo-Lemonal wurde alsdann, nach derselben Methode wie der Citriodoraldehyd und das Geranial, mit Aceton condensirt und die Acetonverbindung durch Kochen mit Natriumbisulfit gereinigt.

Das Allo-Lemonyliden-Aceton, $C_{10}H_{16}:CH.CO.CH_3$, siedet unter 12 Mm. Druck bei 157°—159° und hat eine Dichte von 0,9000 bei 20° und einen Brechungsexponenten von $n_D = 1{,}53150$ bei 20°.

Die Molekularrefraction berechnet sich zu MR = 66,05; während die Theorie für $C_{13}H_{20}O$ [3] 60,94 verlangt.

Die Analyse des Allo-Lemonyliden-Acetons ergab:

0,2374 Grm. gaben 0,7050 Grm. CO_2 und 0,2217 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{13}H_{20}O$:	Gefunden:
C	81,25	81,00 %
H	10,42	10,38 „.

Behufs Charakterisirung dieses Ketons wurde das Semicarbazon genau, wie bei den Acetoncondensationsprodukten des Citriodoraldehyds, bezw. des Geranials beschrieben ist, dargestellt und aus Ligroin umkrystallisirt.

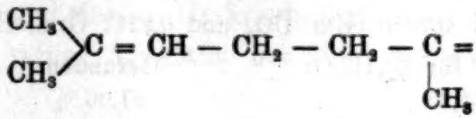
Das reine Semicarbazon des Allo-Lemonyliden-Acetons bildet schöne seidenglänzende, säulenförmige Krystalle, welche scharf bei 142°—143° schmelzen. Die Umlagerung dieses Ketons zu dem Cyclo-Allo-Lemonyliden-Aceton mittelst Schwefelsäure wird in einer späteren Mittheilung besprochen werden.

Ebenso soll der durch Reduction des Allo-Lemonals leicht

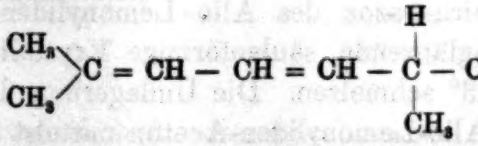
in guter Ausbeute zu erhaltende optisch active Alkohol, Allo-Lemonol, genauer charakterisirt event. identificirt und die gefundenen Resultate ebenfalls später veröffentlicht werden.

Auch dieser dritte Aldehyd $C_{10}H_{16}O$ aus dem natürlichen Lemongrasöl und sein Acetoncondensationsprodukt $C_{10}H_{16}:CH.CO.CH_3$ unterscheiden sich wesentlich von dem Citriodoraldehyd und auch von dem Geranial (Citral) bezw. von den betreffenden Acetoncondensationsprodukten. Besonders bemerkenswerth ist auch seine leichte und glatte Reducirbarkeit mit schwefliger Säure zu dem Alkohol $C_{10}H_{18}O$. Das Allo-Lemonal (Links-Licarhodal) kann wegen seines ganz regulären Verhaltens gegen Natriumbisulfit (auch in der Wärme) nicht die Endgruppe $X{=}CH.CHO$ haben, sondern es muss ihm vielmehr die folgende Configuration zukommen $C_8H_{13}CH_2.CHO$. Ferner muss das Allo-Lemonal unbedingt ein asymmetrisches Kohlenstoffatom besitzen, da es optisch activ ist, während für Geranial beispielsweise eine Constitutionsformel angenommen wird, die direct das Auftreten activer Configurationen ausschliesst.

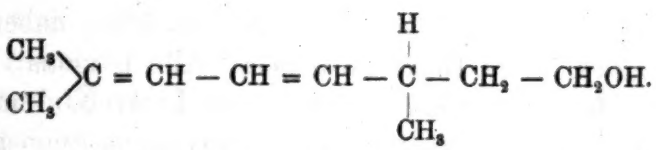
Da meine Untersuchungen zur Feststellung der Constitutionsunterschiede für Geranial (Citral) einerseits und für Citriodoraldehyd andrerseits noch nicht zum Abschluss gebracht worden sind, so will ich hier folgende in der Litteratur sich findende Formel für den einen inactiven Lemongrasölaldehyd $C_{10}H_{16}O$ als bewiesen zu Grunde legen:



Da das Allo-Lemonal, wie ich weiter unten noch zeigen werde, unter geeigneten Bedingungen in Geranial umgelagert werden kann, so dürfte ihm folgende, die optische Activität und das Verhalten gegen Bisulfit zum Ausdruck bringende Formel zukommen:



Das Barbier'sche Licarhodol würde dann folgende Constitution besitzen:



Die weitere Untersuchung der Spaltungs-, Abbau- und Umwandlungsprodukte des Allo-Lemonals und des Allo-Lemonols, wie man das Licarhodol auch nennen kann, wird zeigen, ob diese Constitutionsformel richtig ist oder nicht.

Die von Barbier vermuthete Existenz eines dritten optisch activen zum Licarhodol gehörenden Aldehyds $C_{10}H_{16}O$ im natürlichen Lemongrasöl ist damit durch seine Isolirung und durch seine Charakterisirung auch mit Hülfe seines Acetoncondensationsproduktes sicher gestellt.

Gewisse Erscheinungen, die mir im Verlaufe meiner Untersuchungen entgegentraten und vor allem auch das Ansteigen des Siedepunktes der Gesammtaldehyde des natürlichen Lemongrasöls über den Siedepunkt des Allo-Lemonals hinaus drängen mir die Vermuthung auf, dass im Lemongrasöl noch mindestens ein vierter optisch activer Aldehyd von anderer Constitution enthalten ist. Ich habe schon oben die Existenz eines nach Cedern riechenden Aldehyds von hohem Siedepunkt, starker Drehung und andern Constanten nachgewiesen. Ich werde deshalb die Untersuchung des Lemongrasöls nach dieser Richtung hin fortsetzen.

Uebergänge der drei Lemongrasöl-Aldehyde in einander.

Geht man von der vorgefassten und weit verbreiteten Annahme aus (die übrigens, wie ich früher nachgewiesen habe, falsch ist), dass das natürliche Lemongrasöl Geraniol enthalte, und sucht durch Oxydation des Oels mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure die Ausbeute an Aldehyden zu vermehren, so findet man in der That, dass man sowohl mit Natriumbisulfit als auch mit dem von mir angegebenen Acetoncondensationsverfahren weit mehr Geranial bezw. Pseudojonon erhält, als sonst. Man erhält aus diesem „umgelagerten“ Lemongrasöl natürlich auch weit mehr von der bei 197° schmelzenden α-Geranyl- β-Naphtocinchoninsäure, als im andern Falle.

Barbier und Bouveault, welche den Unterschied von

Aldéhyde stable und Aldéhyde instable machten, haben zuerst gezeigt, dass sich das Links-Licarhodal (Allo-Lemonal) (das sie sowohl aus Lemongrasöl, als auch aus zu Licarhodol umgewandeltem Linalool, sowie auch aus den Andropogon Schoenanthus-Alkoholen durch Oxydation erhielten), durch Behandlung mit Essigsäure oder verdünnter Schwefelsäure zum Theil oder durch genügende Einwirkung auch ganz in Geranial (Lemonal) umwandelt.

Ich habe gefunden, dass man auch den Citriodoraldehyd mit Säuren in Geranial umwandeln kann.

Man braucht nicht einmal Säuren selbst anzuwenden, um schon eine beträchtliche Umlagerung zu erhalten. Wenn man nämlich statt des im Vorstehenden immer angegebenen Verhältnisses von Aldehyd: Natriumbisulfit von (35%): Wasser = 1:2:2 einen grossen Ueberschuss von frisch dargestellter 50 procent. Natriumbisulfitlösung verwendet, so erhält man ein an Geranial sehr reiches Gemenge der Lemongrasöl-Aldehyde.

Um dieses nachzuweisen, habe ich ein sorgfältig auf Geranial fractionirtes, möglichst inactives natürliches Lemongrasöl (siehe oben bei der Untersuchung des Lemongrasöls) nach meiner Methode mit Aceton condensirt, und nur Spuren von Geranyliden-Aceton (Pseudojonon), dagegen reichliche Mengen von Citriodoryliden-Aceton und Allo-Lemonyliden-Aceton erhalten.

Dann habe ich, um die Sache recht prägnant zu machen, die Gesammt-Aldehyde des Lemongrasöles durch mehrstündiges Behandeln mit beispielsweise 20procent. Schwefelsäure umgelagert und auf diese Weise reichliche Mengen Pseudojonon erhalten, welche allerdings noch mit Citriodoryliden- und Allo-Lemonyliden-Aceton verunreinigt waren.

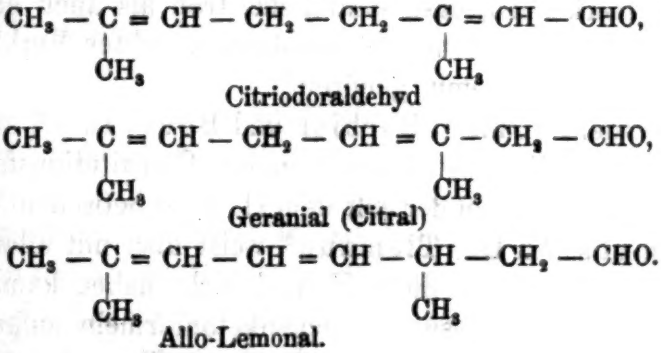
Man sieht daraus, dass man reines Pseudojonon und Jonon nur aus mit Säuren vollständig umgelagertem Geranial bezw. Citral herstellen kann.

Es ist selbstverständlich, dass man mit Säuren auch die reinen Aldehyde Citriodoral und Allo-Lemonal in Geranial umwandeln kann.

Man sieht aus Vorstehendem ebenfalls eclatant, dass das natürliche Lemongrasöl ganz anders constituirte Aldehyde enthält, als das mit Säuren oder überschüssigem Bisulfit behandelte, welches in letzter Instanz nur Geranial-Citral geben darf.

Ich habe aber auch einen in ganz andrer Richtung verlaufenden Uebergang der drei Lemongrasaldehyde in einander beobachtet. Kocht man nämlich ganz reines Geranial (das bei 111°—112° unter 12 Mm. Druck siedete, vollkommen inactiv war, eine bei 197° schmelzende Naphtocinchoninsäure gab und sich gegen Bisulfit in der für Geranial charakteristischen Weise verhielt) mit 20 procent. Natriumacetatlösung mehrere Stunden lang, so erhält man ein Oel, das nun zwischen 108° und 119° siedet und dessen unterste Fraction das Verhalten des Citriodoralaldehyds zeigt, dessen mittlere noch Geranial ist und dessen oberste sich wie Allo-Lemonal verhält, sowohl gegen Natriumbisulfit als auch in betreff der Schmelzpunkte ihrer Naphtocinchoninsäuren. Wie Natriumacetat scheinen auch andre ganz schwach alkalische Agentien, wie die Alkalicarbonate, zu wirken; unter gewissen Bedingungen werden dann im Allgemeinen alle alkalischen Agentien zunächst eine analoge Umwandlung bewirken, ehe sie weiter verändernd auf die Aldehyde (im Besonderen auf den aus Geranial entstandenen Citriodoralaldehyd) einwirken.

Unter Zugrundelegung der schon vorher entwickelten und im Nachfolgenden noch näher begründeten Constitutionsformeln der 3 Aldehyde, lassen sich diese Uebergänge sehr gut durch eine einfache Verschiebung der doppelten Bindung in eine mittlere Gleichgewichtslage zur Anschauung bringen:



Citriodoralaldehyd

Geranial (Citral)

Allo-Lemonal.

Beziehungen der drei Lemongrasölaldehyde zu den Veilchenketonen.

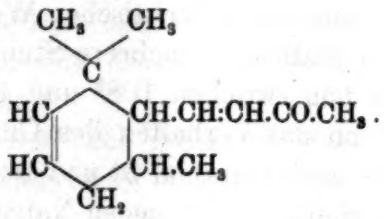
Ferd. Tiemann[1]) kommt auf Grund seiner Untersuchung des Irons und Jonons zu dem Schlusse, dass die Theorie im

[1]) Ber. 31, 867.

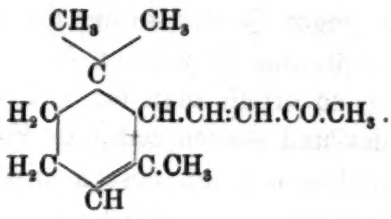
Ganzen 4 Structurisomere voraussehen lässt, von denen man erwarten darf, dass sie Veilchengeruch besitzen.

Diesen 4 Veilchenketonen kommen folgende Constitutionsformeln zu:

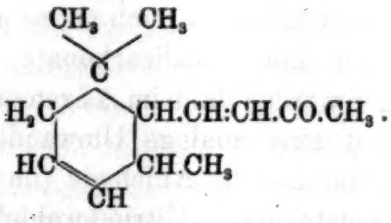
A.



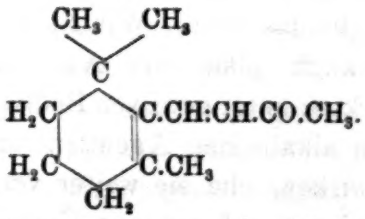
B.



C.



D.



Wie F. Tiemann[1]) in Gemeinschaft mit seinen Mitarbeitern in einer grösseren Abhandlung mit allen Hülfsmitteln der Wissenschaft und mit bewundernswerthem Scharfsinn nachweist, kommt dem Iron die Formel A und dem Jonon die Formel B zu, während die Formeln C und D dem sogenannten I. und II. hypothetischen Veilchenketon angehören. Man muss deshalb anerkennen, dass sowohl das Iron als auch das Jonon zu den bestgekannten und genauest untersuchten Verbindungen der organischen Chemie gehören.

Trotzdem kommen Barbier und Bouveault[2]) auf Grund ihrer Lemonal-Formel zu einer andern Constitutionsformel für das Jonon, nämlich zu der mit dem II. hypothetischen Veilchenketon identischen D. Tiemann[3]) weist aber mit aller Schärfe nach, dass das Jonon diese Formel nicht haben kann.

Ich habe nun diese 4 Veilchenketonformeln aufgelöst und die denselben zu Grunde liegenden (zum Theil hypthetischen) Aldehyde $C_{10}H_{16}O$ festgestellt. Ich bin dabei zu folgenden 4 Aldehyden gekommen:

---

[1]) Ber. **31**, 811, 853.
[2]) Bull. **15**, 1007. (1896.)
[3]) Ber. **31**, 864.

a) $CH_3 - C(CH_3) = C = CH = CH_2 - CH(CH_3) - CH_2 - CHO.$

b) $CH_3 - C(CH_3) = CH - CH_2 - CH = C(CH_3) - CH_2 - CHO.$

c) $CH_3 - C(CH_3) = CH - CH = CH - CH(CH_3) - CH_2 - CHO.$

d) $CH_3 - C(CH_3) = CH - CH_2 - CH_2 - C(CH_3) = CH - CHO.$

Wie man aus dieser Zusammenstellung sieht, erhalte ich aus dem sogenannten II. hypothetischen Veilchenketon D dieselbe von Barbier und Bouveault aufgestellte Lemonalformel d.) Nun sagen Barbier und Bouveault[1]) ausdrücklich, dass ihr Lemonal mit dem Citriodoraldehyd von F. D. Dodge identisch sei. Ich bin auf Grund des Verhaltens gegen Natriumbisulfit, wie ich im experimentellen Theile nachgewiesen habe, zu ganz derselben Formel für den Citriodoraldehyd gekommen und habe auch nachgewiesen, dass das Acetoncondensationsprodukt desselben ein anderes ist, als Pseudojonon, und mithin auch ein andres cyclisches Keton als Jonon geben muss, es giebt auch kein Iron.

Es folgt daraus, dass das Geranial ohne Zweifel eine andre Constitution haben muss, als Tiemann für sein Geranial (Citral) annimmt, denn diese ist diejenige des Citriodoraldehyds. Die von mir für das Geranial abgeleitete Formel b) trägt vollkommen Rechnung dem Verhalten des Geranials gegen Bisulfit, wie ich auch schon gezeigt habe, und ergiebt in einfachster Weise die Jononformel B. von Ferd. Tiemann.

Ich möchte noch ganz besonders die Schwierigkeiten hervorheben, die Tiemann[2]) hat, um aus der falschen Geranialformel die Bildung des Jonons aus dem Pseudojonon zu erklären; man vergleiche damit die ungezwungene Bildung von Pseudojonon und Jonon mit der neuen Geranialformel, die ich weiter unten geben werde.

---

[1]) Compt. rend. **118**, 1050, 1154—1157.

[2]) Man vergl. d. Orig.-Litt. Ber. **31**, 855.

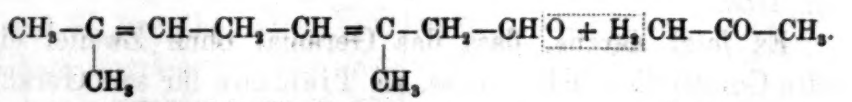
Die dritte, mit c) bezeichnete Aldehydformel enthält ein asymmetrisches Kohlenstoffatom und eine Endgruppirung, die das reguläre Verhalten des Allo-Lemonalbisulfits zum Ausdruck bringt. Da das Acetoncondensationsprodukt des Allo-Lemonals ebenfalls zu einem Veilchenketon führt, welches nicht Jonon oder Iron oder das II. sogen. hypothetische Veilchenketon Tiemann's ist, so bleibt für dieses nur das sogen. I. hypothetische Veichenketon Tiemann's übrig. Das Allo-Lemonal muss, wenn die theoretischen Voraussetzungen Tiemann's für die Existenz von 4 Veilchenketonen richtig sind, die Constitution c) besitzen.

Ein Aldehyd von der Formel a) dürfte wohl kaum in der Natur existiren, doch glaube ich, dass es gelingen wird, durch eine andere Synthese zum Pseudo-Iron bezw. zum Iron zu gelangen, weshalb ich auch diese Versuche mit in meinen Arbeitsplan aufgenommen habe.

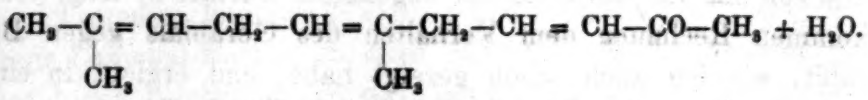
Im Folgenden will ich das eben Gesagte nochmals an der Hand der Formeln entwickeln:

I.

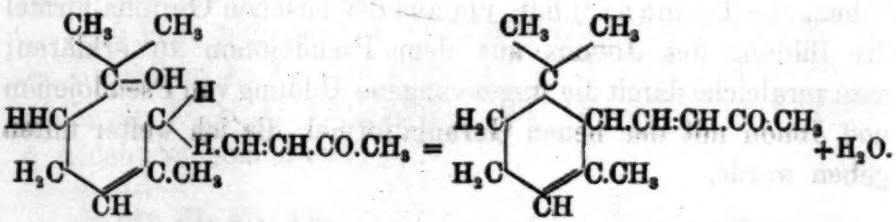
Jonon-Synthese.



Geranial (Citral) + Aceton.



Geranyliden-Aceton (Pseudojonon)

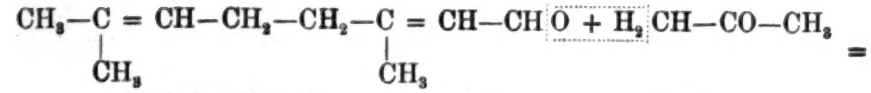


Hydro-Geranyliden-Aceton (Hypothet. Zwischenprodukt).

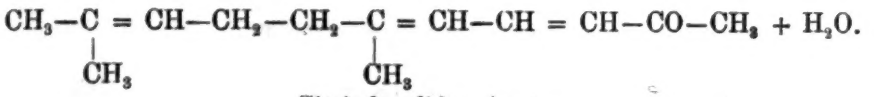
Cyclo-Geranyliden-Aceton (Jonon).

II.

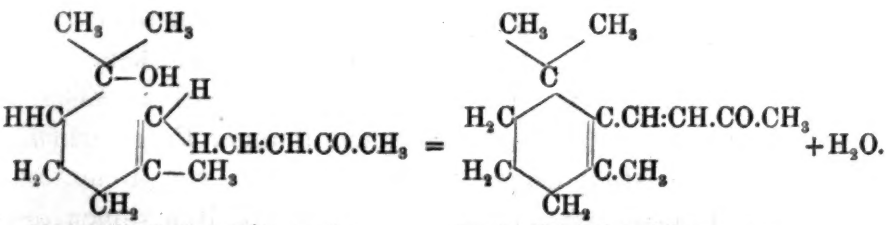
α-Veilchenketon-Synthese.



Citriodoraldehyd + Aceton =



Citriodoryliden-Aceton.

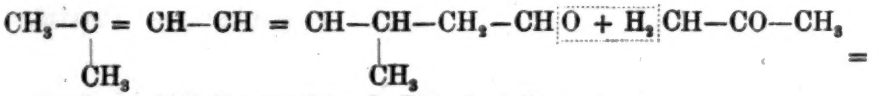


Hydro-Citriodorylidenaceton (Hypothet. Zwischenprodukt)

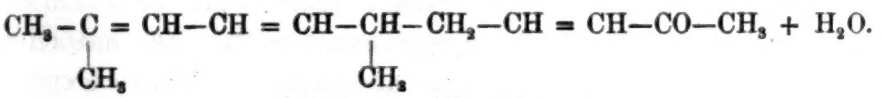
Cyclo-Citriodorylidenaceton (II. hypothet. Veilchenketon Tiemann's). Bestandtheil v. Veilchenöl künstlich.

III.

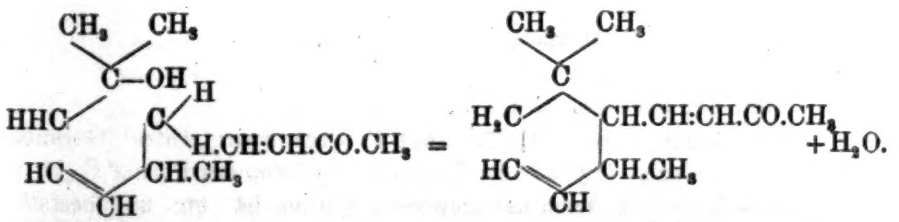
β-Veilchenketon-Synthese.



Allo-Lemonal (= L.-Licarhodal) + Aceton =



Allo-Lemonyliden-Aceton.

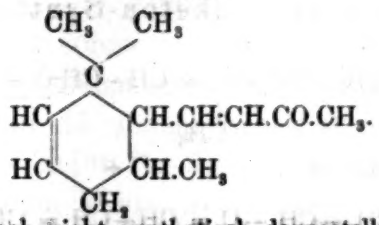


Hydro-Allo-Lemonylidenaceton (Hypothet. Zwischenprodukt.)

Cyclo-Allo-Lemonylidenaceton (I. hypoth. Veilchenketon Tiemann's). Bestandtheil v. Veilchenöl künstlich.

IV.

Iron.



Noch nicht synthetisch dargestellt.

In einer folgenden Mittheilung beabsichtige ich dann, die genauere Untersuchung dieser neuen Veilchenketone zu veröffentlichen und die Constanten derselben mitzutheilen.

Dazu möchte ich schon jetzt Folgendes bemerken.

F. Tiemann hat in seiner ersten klassischen Abhandlung: „Ueber das Veilchenaroma“ [1]) und in einer Patentschrift [2]) sowie in einer Mittheilung: „Zum Nachweis von Ionon und Iron“, die Eigenschaften des Jonons und die Reactionen desselben mit grosser Genauigkeit festgestellt, da es, wie er selbst angiebt, über die chemische Reinheit hinaus gereinigt und aus chemisch reinen Ausgangsmaterialien (Geranial und Aceton) dargestellt war.

Es ist nun ohne Zweifel auffallend, dass F. Tiemann das von ihm anfangs so scharf charakterisirte Pseudojonon und Jonon in seinen neuesten Veröffentlichungen [3]) zu in ihren Constanten und Reactionen stark schwankenden Produkten macht.

Wie aus den im Vorstehenden mitgetheilten Versuchen hervorgeht, hat dies seinen Grund darin, dass F. Tiemann voll und ganz von der Idee eingenommen ist, das natürliche Lemongrasöl enthalte und zwar als einzigen Aldehyd Geranial (Citral). [4]) Er hat sich aber daneben überzeugt, dass J. Ziegler [5])

---

[1]) Ber. 26, 2675, besonders 2692 u. 2693.

[2]) D.R.P. Nr. 73089.

[3]) Ber. 31, 842—852 u. f.

[4]) Erst kürzlich (Ber. 31, 822) sagt F. Tiemann: „Citral (Geranial) ist bislang der einzige aliphatische Terpenaldehyd von der Formel $C_{10}H_{16}O$, welcher in ätherischen Oelen nachgewiesen worden ist“ etc. und bestätigt damit, die Existenz des Citriodoraldehyds und Allo-Lemonals (L.-Licarhodal) im Lemongrasöl nicht gekannt zu haben.

[5]) Dies. Journ. [2] 57, 493.

nach seinem Verfahren mit Hülfe der natürlichen, vom Geranial verschiedenen Lemongrasöl-Aldehyde ein für die Industrie der Riechstoffe werthvolleres Produkt erhält und hat nun als Ausgangsmaterial Lemongrasölfractionen genommen, die ihm ein Gemisch von „Jonon" und „Veilchenöl künstlich" ergeben mussten, denn nur reines Geranial (Citral) giebt ein einheitliches, wohlcharakterisirtes Jonon.[1]) Dass auch die sog. „Spielart"[2]) β-Jonon[3]) einem der anderen Veilchenketone angehört und aus reinem Geranial (Citral) nicht entsteht, werde ich in einer der folgenden Mittheilungen nachweisen, wenn ich von der verschiedenen Beständigkeit der verschiedenen Veilchenketone gegenüber stärkerer Schwefelsäure sprechen werde.

Da durch die kürzlich erfolgte Veröffentlichung das Ziegler'sche Verfahren zur Darstellung künstlichen Veilchenöls[4]) allgemeiner bekannt geworden ist, so will ich noch ferner bemerken, dass die dabei in Frage kommende Condensation nicht in Folge des vielleicht zu vermuthenden Auftretens von freiem Kalk stattfinden kann, wie O. Doebner[5]) in einer mir erst nach Abschluss dieser Arbeit zu Gesicht gekommenen Mittheilung über Citral sagt, weil die Aldehyde und deren Acetoncondensationsprodukte beim Kochen mit Alkalien, Kalk etc. in alkoholischer Lösung sich zersetzen, sondern dass hier eine meines Wissens bisher noch nicht in der Chemie angewendete neutrale Condensation stattfindet, welche vor allem ausschliesst, dass sich die Aldehyde des natürlichen Lemongrasöls verändern können, bevor sie condensirt sind. Das Verfahren giebt ausserdem die Condensationsprodukte sehr glatt und in guter Ausbeute.

Ferner klären die hier mitgetheilten Versuche auch auf,

---

[1]) Damit klärt sich auch das merkwürdige Verhalten des Jononsemicarbazons auf (Ber. 31, 1736), als einfaches Gemisch von Semicarbazonen verschiedener isomerer Veilchenketone.

[2]) Der Ausdruck „Spielart" in der Chemie ist neu. Sollte er vielleicht eine Verdeutschung von „Isomeres" sein?

[3]) Ber. 31, 867.

[4]) Dies. Journ. [2] 57, 493.

[5]) Ber. 31, 1888. Ich brauche wohl auf diese Arbeit hier nicht näher einzugehen, da die in der vorliegenden Abhandlung mitgetheilten Resultate die unrichtigen Beobachtungen Doebner's bereits genügend klarstellen.

warum das „Veilchenöl künstlich“ keinen scharfen Siedepunkt besitzt und warum es kein Jonon enthält; denn das „Veilchenöl künstlich“ von J. Ziegler besteht aus dem Cyclo-Citriodorylidenaceton und dem Cyclo-Allo-Lemonylidenaceton, welch letzteres allein das geruchlich beste Veilchenketon darstellt. Es enthält ferner wahrscheinlich auch geringe Mengen eines nach Cedernholz riechenden Körpers aus Lemongrasöl oder vielleicht auch dessen Condensationsprodukt. Das Cyclo-Geranylidenaceton = Jonon Tiemann kann in dem „Veilchenöl künstlich“ nicht enthalten sein, da Geranial (Citral) primär im natürlichen Lemongrasöl kaum vorzukommen scheint und da event. gebildetes Geranial gemäss des Verfahrens nicht als Jonon mit in das „Veilchenöl künstlich“ übergehen kann. Das Jonon ist übrigens nach dem Urtheile angesehener Fachleute geruchlich das minderwerthigste Veilchenketon.

Es erübrigt noch anzuführen, dass ich aus echten, natürlichen Lemongrasölen verschiedenster Provenienz u. A. auch aus einer Originalflasche Lemongrasöl von Schimmel u. Co., Leipzig, im Durchschnitt:

15 %—20 % Kohlenwasserstoffe,
40 %—50 % Citriodoraldehyd Dodge,
25 %—30 % Allo-Lemonal (L.-Licarhodal Barbier),
8 %—10 % Geranial (Citral) Tiemann und Semmler,

erhalten habe, wobei das letztere sich wahrscheinlich erst durch die invertirende Wirkung des Bisulfits gebildet hat, da mit dem Acetoncondensationsverfahren nichts nachzuweisen ist. Der Rest besteht aus einer wahrscheinlich aldehydartigen Substanz, die ich noch nicht genauer untersucht habe und die sich durch einen angenehmen Cederngeruch auszeichnet.

Behandelt man dagegen das natürliche Lemongrasöl vorher mit sauren Agentien, so erhält man naturgemäss das erst durch Umlagerung gebildete Geranial in vorzüglicher Ausbeute.

Die vorstehenden Untersuchungen wurden im März 1898 im wissenschaftlichen Laboratorium der Firma Franz Fritzsche u. Co., Hamburg, begonnen und im Laboratorium der königl. technischen Hochschule zu München fortgesetzt, woselbst ich mich der unermüdlichen Unterstützung des Herrn Prof. Dr. G. Schultz zu erfreuen hatte. Ich möchte an dieser Stelle

besonders letzterem, sowie meinen verehrten Mitarbeitern den Herren Dr. Dr. H. Löhr, B. Mayer, J. Welsch und L. Wacker für die thatkräftige und unermüdliche Mitwirkung bei der Erforschung dieses Gebietes meinen besten Dank abstatten.

Ich hoffe, dass durch diese Untersuchung in das durch F. D. Dodge sowie Ph. Barbier und L. Bouveault noch nicht völlig geklärte Gebiet helles Licht gekommen ist, wodurch die Beziehungen der verschiedenen Veilchenketone, bezw. der Aceton-Condensationsprodukte, zu diesen interessanten Aldehyden leicht zu erkennen sind.

Uebersicht über die Lemongrasöl-Aldehyde $C_{10}H_{16}O$ und ihre Aceton-Condensationsprodukte.

Bezeichnung	Citriodoraldehyd	Citral Geranial	Allo-Lemonal L.-Licarhodal
Litteratur	F. D. Dodge Am. J. 12, 553	Tiemann u. Semmler Ber. 26, 2709; 31, 820	Barbier u. Bouveault Compt. rend. 122, 84
Siedep. unter 12 Mm.	108°—109°	111°—112°	117,5°—119°
Siedep. unter 760 Mm.	228°—229°	225°—227°	233°—235°
Spec. Gew. bei 20°	0,8883	0,8868	0,9017
Brechungsexponent bei 20° n_D	1,48538	1,48752	1,48316
Drehungsvermögen für 1 Dcm. α_D	±0°	±0°	−5° 6′
Schmelzp. des Semicarbazons	134°	141°	169°
Schmelzp. des α-Semicarbazons	wurden nicht getr.	160° (Blättch.)	konnte nicht gesp. werden
Schmelzp. des β-Semicarbazons		150° (Nadeln)	
Schmelzp. der Naphtocinchoninsäure	204°	197°	235°
Verhalten der betreff. Bisulfitverb. bei längerem Erwärmen in ihren Bildungsflüssigkeiten	löst sich klar auf u. scheidet sich mit NaOH wieder vollständig ab	löst sich klar auf u. scheidet sich m. NaOH nicht wieder ab	scheidet das Allo-Lemonal direct wieder ab und giebt leicht Allo-Lemonol
Aus Lemongrasöl wurden erhalten	40%—50%	8% – 10%	25%—30%
Aceton-Condensationsprodukte $C_{13}H_{20}O$:			
Siedep. unter 12 Mm. Druck	149°—152°	143°—145°	157°—159°
Spec. Gew. bei 20°	0,8980	0,9037	0,9000
Brechungsexponent bei 20° n_D	1,52903	1,52736	1,53150
Schmelzp. des Semicarbazons	110°—112°	134°—135°	142°—143°

Hamburg, im August 1898.

Zur Kenntniss des Indigotins;

von

L. Marchlewski und L. G. Radcliffe.

Im Jahre 1892 publicirte O'Neill[1]) interessante Beobachtungen über die Einwirkung von Eisessig auf Indigotin bei Anwesenheit von oxydirenden Körpern. Die erwähnte Publication enthält nur vorläufige Mittheilungen, deren Ergänzung durch den frühen Tod ihres Verfassers vereitelt wurde. Seiner Zeit mit Herrn E. Schunck[2]) mit Studien in der Indigogruppe beschäftigt, wurde meine Aufmerksamkeit auf die O'Neill'schen Befunde gelenkt, und es schien mir interessant, die genannte Reaction genauer zu studiren.

Die erhaltenen Resultate habe ich zum Theil bereits im vorigen Jahre der Akademie der Wissenschaften zu Krakau[3]) vorgelegt und die von uns gemeinschaftlich weiter ausgedehnte Untersuchung wurde auszugsweise in dem Journ. of the Society of Chemical Industry[4]) niedergelegt.

Die O'Neill'sche Reaction besteht wie gesagt in Folgendem: Indigotin wird der Oxydation durch Permanganat bei Anwesenheit von Eisessig unterworfen. Es verwandelt sich hierbei in eine grünlich weisse Substanz, deren Zusammensetzung annähernd auf die Formel $C_{20}H_{16}N_2O_6$ stimmt und die ich als Diacetyldioxyindigotin auffasse. Ihre Entstehung mag der der Weinsäuren aus den ungesättigten Verbindungen, der Fumarsäure oder Maleïnsäure, an die Seite zu stellen sein, d. h. es ist nicht unwahrscheinlich, dass die doppelte „aliphatische" Bindung im Indigotin gesprengt wird und, dass analoger Weise, zwei Hydroxylgruppen eingeführt werden, die im Entstehungsmomente sofort acetylirt werden. Diese Ansicht stimmt mit den Reactionen des O'Neill'schen Körpers überein. Unter seinen Spaltungsprodukten lässt sich immer Essigsäure nachweisen und daneben wird z. Thl. Indigotin regenerirt, z. Thl. Isatin gebildet oder schliesslich ein Körper, der als ein Polymeres des letzteren aufgefasst werden muss. Dieser Körper

[1]) Memoirs of the Manchester Literary and Philosophical Society 1892.
[2]) Ber. 1895, S. 2525.
[3]) Rocznik, Akademii Umiejętnosći 1897.
[4]) 1898 S. 430.

bildet sich bei der Einwirkung von Natronlauge auf Diacetyldioxyindigotin. Er kann in zwei Modificationen erhalten werden, einer wasserhaltigen und einer wasserfreien. Die elementare Zusammensetzung und das Molekulargewicht des ersteren stimmen mit der Formel $C_{16}H_{14}N_2O_6$ überein, während die Zusammensetzung des wasserfreien Körpers der Formel $C_{16}H_{10}N_2O_4$ entspricht, aus welchem Grunde wir dieses Anhydrid vorläufig als Diisatin bezeichnet haben. Die Constitution dieser interessanten Verbindung ist uns noch unbekannt, wir beabsichtigen jedoch, weitere diesbezügliche Untersuchungen zu unternehmen, sobald uns das nöthige Material zur Verfügung steht. Die Umwandlung des Diacetyldioxyindigotins unter dem Einfluss von siedendem Eisessig, die zu ganz anderen Produkten führt, soll dann ebenfalls näher untersucht werden.

Darstellung des O'Neill'schen Körpers.

Reines äusserst fein gepulvertes Indigotin wird mit dem 30fachen Gewicht an Eisessig verrieben und zu der Mischung allmählich fein gepulvertes Kaliumpermanganat zugesetzt. Die blaue Farbe macht alsbald einer graugrünen Platz, wobei eine nicht unbedeutende Temperatursteigerung wahrnehmbar ist. Das resultirende Produkt wird abfiltrirt, zunächst mit reinem Eisessig und sodann mit SO_2-haltigem ausgewaschen. Sollte das Präparat noch merklich grün gefärbt sein, so behandelt man es mit verdünnter Schwefelsäure und Permanganatlösung, um die letzten Spuren des anhaftenden Idigotins zu entfernen (der O'Neill'sche Körper widersteht der Wirkung des Permanganats in saurer Lösung). Es gelingt jedoch nur schwer, ein vollständig farbloses Produkt zu erhalten. Meine reinsten Präparate besassen immer noch, wenn auch kaum bemerkliche Grünfärbung, die auf Anwesenheit von Spuren Indigotin hindeutete. Unter dem Mikroskop betrachtet, stellt die O'Neill'sche Substanz farblose rhombische Blättchen dar. Sie ist in keinem der gebräuchlicheren Lösungsmitteln in der Kälte löslich und bei erhöhter Temperatur findet immer Zersetzung, unter theilweiser Regenerirung von Indigotin statt. Der Schmelzpunkt lässt sich der Zersetzlichkeit der Substanz wegen nicht mit Sicherheit ermitteln.

Zusammensetzung des O'Neill'schen Körpers.

O'Neill schlug für seine Substanz die Formel $C_{20}H_{16}N_2O_6$ vor, bemerkte jedoch, dass seine Analysen eher das Verhältniss C : H = 20 : 15 dargelegt hatten. Die von mir analysirten Proben, welche über Schwefelsäure im Dunkeln getrocknet hatten, ergaben folgende Resultate:

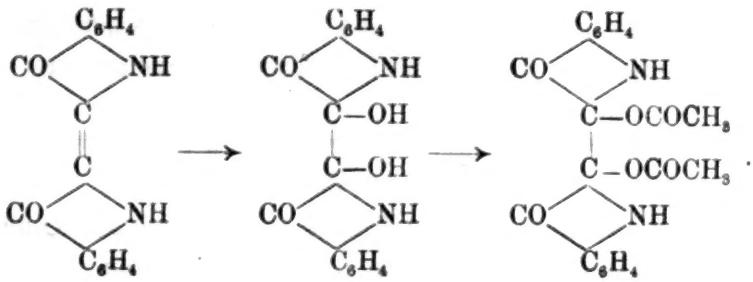
1. 0,2562 Grm. gaben 0,5918 Grm. CO_2 nnd 0,0899 Grm. H_2O.
2. 0,3007 Grm. gaben 0,6977 Grm. CO_2 und 0,1068 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{20}H_{16}N_2O_6$:	Gefunden: 1.	2.
C	63,15	63,0	63,28 %
H	4,21	3,89	3,94 „
N	7,37 %	—	—
O	25,27 „	—	—
	100,00 %.		

Die Verbrennungen wurden im Sauerstoffstrom unter Anwendung von Bleichromat ausgeführt. Die ermittelten Werthe sprechen sehr für die Richtigkeit der von O'Neill vorgeschlagenen Formel. Trotzdem mochte ich auf dieselben ein allzu grosses Gewicht nicht legen, da man der eigenthümlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften der Substanz wegen nicht in der Lage ist, ihren Reinheitsgrad zu ermitteln. Betonen möchte ich jedoch, dass die von mir analysirten Proben vollständig aschefrei waren und nur minimalste Spuren Indigotin enthalten konnten. Die obige Formel harmonirt sehr gut mit allen bis jetzt genau studirten Umwandlungen des O'Neill-schen Körpers und obwohl man noch gar keine direkten Beweise für die Annahme besitzt, dass dieselbe zugleich das Molekulargewicht ausdrückt, so möchte ich doch vorschlagen, denselben jetzt schon als Diacetyldioxyindigotin zu benennen, da aus demselben durch gelinde Eingriffe eine Substanz erhaltbar ist, welche unzweifelhaft ebenso viel Kohlenstoffatome enthält, wie die Muttersubstanz des O'Neill'schen Körpers, das Indigotin.

Unter der Annahme, dass die obige Bezeichnungsweise berechtigt ist, liesse sich die Bildung des O'Neill'schen Körpers unter den oben auseinandergesetzten Bedingungen ungezwungen erklären. Ich nehme an (wie bereits bemerkt), dass die Wirkung des Permanganates auf Indigotin zuunächst analog der Wirkung von Oxydationsmitteln auf gewisse ungesättigte Verbindungen

verläuft, d. h. dass analog, wie z. B. aus Fumarsäure und Maleïnsäure Weinsäuren entstehen, bei der Oxydation des Indigotins die „aliphatische“ Doppelbindung gesprengt wird und 2 Hydroxylgruppen eingeführt werden, welche durch den anwesenden Eisessig sofort acetylirt werden. Diese Umwandlungen erklären sich durch die folgenden Formelbilder:



Zersetzung des O'Neill'schen Körpers unter dem Einfluss von siedendem Wasser.

Wie bereits der Entdecker des Diacetyl-Dioxyindigotins bemerkt hat, spaltet sich dasselbe unter dem Einfluss von siedendem Wasser in Essigsäure, Isatin und Indigotin. Diese Zersetzung verläuft sehr regelmässig, wenn man wie folgt operirt:

5 Grm. werden mit 200 Ccm. Wasser am Rückflusskühler 3 Stunden lang gekocht. Um die gebildete Essigsäure zu bestimmen, wurde die Flüssigkeit aus dem Oelbade destillirt und die Essigsäure im Filtrat wie gewöhnlich ermittelt. Der Rückstand wurde mit 50 procent. Akohol extrahirt und durch Verdampfen des Extractes das Isatin bestimmt, welches in Form des Indophenazins und Phenylhydrazons identificirt wurde. Das zurückbleibende Indigotin endlich wurde direct als solches gewogen. Auf diese Weise wurden folgende Resultate erhalten:

5 Grm. des O'Neill'schen Körpers gaben 1,501 Grm. Essigsäure, 2,336 Grm Isatin und 1,99 Grm. Indigotin oder 30,0% Essigsäure, 46,7% Isatin und 3,98% Indigotin.

Aus Obigem folgt mit ziemlicher Sicherheit, dass die Spaltung des Diacetyl-dioxyindigotins unter dem Einfluss von siedendem Wasser gemäss den Gleichungen:

$$2\,C_{20}H_{16}N_2O_6 + 2\,H_2O = 4\,C_2H_4O_2 + 2\,C_8H_5NO_2 + C_{16}H_{10}N_2O_2$$

oder

$$2C_{20}H_{16}N_2O_6 + 4H_2O = 4C_2H_4O_2 + 2C_8H_5NO_2 + C_{16}H_{10}N_2O_2 + 2H_2O$$

verläuft, dass also 2 Mol. der Verbindung in 4 Mol. Essigsäure, 2 Mol. Isatin und 1 Mol. Indigotin aufgelöst werden. Bezüglich der Mechanik dieser Zersetzung lässt sich annehmen, dass das siedende Wasser zunächst verseifend unter Bildung des Dioxyindigotins wirkt, welches letztere vielleicht in je 1 Mol. von Isatin und eines hypothetischen Dihydroisatins zerfällt. Aus diesem könnte sich dann spontan Indigotin regeneriren.

Zersetzung des O'Neill'schen Körpers unter dem Einfluss von Alkalien.

Unter dem Einfluss von Alkalien spaltet sich das Diacetyldioxyindigotin anders, als unter dem Einfluss von siedendem Wasser. Es resultirt neben essigsaurem Natrium und Indigotin eine interessante Säure, die aus unten angegebenen Gründen Diisatinsäure benannt werden mag. Diese Säure wird wie folgt erhalten:

20 Diacetyldioxyindigotin werden in der Kälte mit 200 Ccm. doppelt normaler Natronlauge behandelt. Nach 24 stündigem Stehen wird mit Wasser verdünnt und von dem regenerirten Indigotin abfiltrirt. Das Filtrat wird angesäuert, wodurch ein brauner Niederschlag entsteht, der alsbald krystallinische Beschaffenheit annimmt. Der Niederschlag wird einige Mal aus siedendem Wasser umkrystallisirt; sollte die Säure durch einen braunen Farbstoff verunreinigt sein, so wird sie durch Zuhülfenahme von reiner, neutraler Thierkohle weiter gereinigt. In reinem Zustande stellt sie eine farblose, gut krystallisirende Substanz vor, die leicht in siedendem Wasser, Aceton und Alkohol, schwer in Aether und kaltem Wasser und unlöslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff ist.

Der Schmelzpunkt liegt bei 226°—227°, die Substanz erweicht jedoch bereits bei 140°—149° unter Abgabe von Wasser.

Die Säure ist, wie bereits von O'Neill betont wurde, polymer mit Isatinsäure, ihr Molekulargewicht ist jedoch nicht wie O'Neill behauptet 660, sondern um die Hälfte geringer, wie durch die Molekulargewichtsbestimmungen erwiesen wird.

Die Analyse der lufttrocknen Säure ergab folgende Resultate:

0,2318 Grm. gaben 0,4968 Grm. CO_2 und 0,0939 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{16}H_{14}N_2O_6$:	Gefunden:
C	58,18	58,45 %
H	4,24	4,49 „.

Das Molekulargewicht wurde nach der Siedemethode ermittelt. Ich führe nur die mit Aceton als Lösungsmittel erhaltenen Werthe an, die von Herrn Prof. E. Beckmann erhalten wurden, für deren Mittheilung ich ihm auch an dieser Stelle meinen besten Dank sagen möchte.

$k = 17.$

Gewicht des Lösungsmittels (Aceton) = 100 Grm.

Grm. Säure	Δ	M
1,35	0,070°	328
3,10	0,162°	325
1,98	0,105°	321
4,58	0,229°	340.

Gestützt auf die obigen Resultate wurde eben für die O'Neill'sche Säure der Name Diisatinsäure vorgeschlagen; das Molekulargewicht derselben ist doppelt so gross wie das der hypothetischen Isatinsäure (165). Inwiefern beide Substanzen miteinander verwandt sind, werden hoffentlich weitere Untersuchungen klar stellen. Die Diisatinsäure verliert bei längerem Erhitzen auf 110°—115° nahezu 2 Mol. Wasser; die Anhydrisirung auf diesem Wege ist jedoch keine vollständige, da wir statt eines theoretisch berechenbaren Verlustes von 10,91% nur einen solchen von 8,17% constatiren konnten. Dies hat jedoch wahrscheinlich seinen Grund in dem Umstande, dass die eingehaltene Temperatur nicht genügend hoch war. Wir versuchten natürlich auch höhere Temperaturen anzuwenden, da nach den Schmelzpunktbestimmungen zu schliessen, die Anhydrisirungstemperatur um ca. 140° liegt, überzeugten uns jedoch alsbald, dass bei längerem Erhitzen auf höhere Temperaturen die Substanz theilweise zersetzt wird.

Die Elementaranalyse von bei 115° getrockneten Proben ergab Folgendes:

0,0967 Grm. gaben 0,2298 Grm. CO_2 und 0,0434 Grm. H_2O.
0,1500 Grm. gaben 12,9 Ccm. feuchten Stickstoff bei 14° u. 736,7 Mm.

	Berechnet für $C_{16}H_{10}N_2O_4$:	Gefunden:
C	65,31	64,81 %
H	3,40	4,98 „
N	9,52	9,87 „.

Die Uebereinstimmung ist wie zu erwarten war, keine genügende, die Zahlen lassen jedoch die Annahme, dass Isatinsäure thatsächlich 2 Mol. beim Trocknen verliert, sehr wahrscheinlich erscheinen. Es gelang uns übrigens, das Anhydrid auf eine andere Art vollständig rein zu gewinnen. Beim häufigen Umkrystallisiren der Diisatinsäure aus siedendem Wasser wurde bemerkt, dass ein Theil derselben unlöslich wurde und sich in Form eines unlöslichen amorphen Pulvers abschied. Dasselbe wurde abfiltrirt und nach gehörigem Auswaschen mit siedendem Wasser auf einem Thonteller bei gewöhnlicher Temperatur trocknen gelassen. Eine Portion davon wurde sodann während 6 Stunden bei 120° getrocknet und der bestimmte Verlust betrug nur 0,15% — die Substanz war also praktisch wasserfrei. Das Anhydrid löst sich leicht in Natronlauge, und beim Ansäuern der Lösung fällt eine krystallinische Substanz mit allen Eigenschaften der wasserhaltigen Säure, d. h. der Diisatinsäure.

Die Diisatinsäure ist eine einbasische Säure. Beim Titriren derselben wurden folgende Resultate erhalten. 0,5 Grm. wurden in 20 Ccm. $^n/_{10}$-Natronlauge gelöst und mit $^n/_{10}$-Schwefelsäure zurücktitrirt. Die Diisatinsäure verbrauchte 15,8 Ccm. Natronlauge, woraus sich für 100 Grm. Diisatinsäure 7,26 Grm. Na ergiebt. Nach der Gleichung:

$$C_6H_{14}N_2O_6 + NaOH = C_{16}H_{13}NaN_2O_6 + H_2O$$

berechnet sich 6,97 Grm. Na.

Die wasserfreie, beim Umkrystallisiren der Diisatinsäure erhaltene Substanz verbraucht im Verhältniss mehr Natronlauge beim Neutralisiren: 0,5 Grm. der Substanz wurden in 25 Ccm. Natronlauge gelöst und mit $^n/_{10}$-H_2SO_4 zurücktitrirt. Das Anhydrid verbrauchte 17,3 Ccm. $^n/_{10}$-Natronlauge, d. h. 100 Grm. derselben neutralisiren 7,95 Grm. Na. In einem zweiten Versuch wurden 7,68 Grm. Na erhalten. Mittelwerth 7,815 Grm.

Nach der Gleichung:

$$C_{16}H_{10}N_2O_4 + NaOH = C_{16}H_9NaN_2O_4 + H_2O$$

berechnet sich für 100 Grm. Anhydrid 7,82 Grm. Na. Das Silbersalz der Diisatinsäure wurde auf die gewöhnliche Art dargestellt, d. h. eine Lösung derselben wurde mit Ammoniak

neutralisirt und mit Silbernitrat gefällt. Es ist ein weisses Pulver. Dasselbe enthält 25,68 % Ag, nach der Formel $C_{16}H_{11}AgN_2O_5$, d. h. $C_6H_{13}AgN_2O_6 - H_2O$, berechnet sich 25,77 % Ag. Aus diesem Resultate wäre zu schliessen, dass von den 2 in der Diisatinsäure nachgewiesenen Molekülen Wasser nur eins als „Constitutionswasser" anzusehen ist.

Die Diisatinsäure bildet leicht ein Bromsubstitutionsprodukt. Vorläufigen Untersuchungen nach kommt demselben im lufttrocknen Zustande die Zusammensetzung $C_{16}H_{12}Br_2N_2O_6$ zu.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Manchester, im Juli 1898.

Ueber eine Umwandlung von Linalool in Terpineol vom Schmelzp. 35°;

von

K. Stephan.

Von den bisher bekannten Terpenalkoholen der allgemeinen Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$ wird das Linalool am leichtesten durch chemische Agentien verändert. Während dasselbe noch verhältnissmässig beständig gegen Alkalien ist, wird es durch Säuren in der mannigfachsten Weise umgestaltet. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid[1]) wird es in Geraniol, mit Ameisensäure[2]) in Dipenten und Terpinen übergeführt. Beim Schütteln mit 5 procent. Schwefelsäure[3]) entsteht Terpinhydrat. Ferner ist beobachtet worden[4]), dass aus l-Linalool bei der Veresterung Produkte sich bilden, welche den polarisirten Lichtstrahl mehrere Grade nach rechts drehen. Diese entstehen sowohl bei dem Behandeln mit einem Säureanhydrid als auch bei dem Bertram'schen Verfahren[5]) durch Einwirkung einer

[1]) Barbier, Compt. rend. 116, 1200; Bouchardat, das. S. 1253 und Bertram u. Gildemeister, dies. Journ. [2] 49, 185.

[2]) Bertram u. Walbaum, dies. Journ. [2] 45, 601.

[3]) Tiemann u. Semmler, Ber. 28, 2137.

[4]) Barbier, a. a. O.

[5]) D.R.P. Nr. 80711.

organischen Säure bei Gegenwart von etwas Schwefelsäure. Barbier bezeichnet einen auf die erste Art erhaltenen Körper als „Licarhodol", während andere Forscher annehmen, dass das l-Linalool „invertirt" werde, und so ein Alkohol Coriandrol, also der optische Antipode des l-Linalools gebildet wird. Beide Annahmen sind nicht zutreffend. Wie in dem Nachstehenden gezeigt werden soll, sind jene rechtsdrehenden Produkte nichts weiter als Gemenge von Geraniol, beziehentlich Linalool mit stark rechtsdrehendem, krystallisirtem Terpineol vom Schmelzpunkt 35°.

Da die Elementaranalyse eine Unterscheidung jener drei isomeren Alkohole nicht zulässt, so können zur Beweisführung nur die Constanten, sowie einige wenige krystallisirte Derivate herangezogen werden.

Es sind dies für Geraniol:
Spec. Gew. 0,880—0,883 bei 15°.
Optische Drehung + — 0°.
n_D = 1,4766—1,4786.
Siedep. bei 760 Mm. 229°—230°.
Siedep. bei 10 Mm. 110°—111°.
Dazu kommt noch die Ueberführung in Citral und aus diesem die Bildung der Citryl-β-Naphtocinchoninsäure vom Schmelzp. 197°, sowie die Jacobson'sche Chlorcalciumverbindung.

Für Linalool:
Spec. Gew. 0,870—0,875 bei 15°.
Optische Drehung bis —17°.
n_D = 1,4630—14690 bei 20°.
Siedep. bei 760 Mm. 197°—199°.
Siedep. bei 10 Mm. 85°—87°.
Charakteristisch für Linalool ist noch die Bildung von Citral beim Schütteln mit Chromsäure — Schwefelsäuregemisch.

Für Terpineol:
Spec. Gew. 0,935—0,940 bei 15°.
Optische Drehung, je nach der Darstellung verschieden.
n_D = 1,48084 bei 20°.
Schmelzp. 35°.
Siedep. bei 760 Mm. 217°—218°.
Siedep. bei 10 Mm. bei 104°—105°.

Ein charakteristisches Derivat ist das Terpenylphenylurethan vom Schmelzp. 112°—113°.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid. (Licarhodol Barbier's).

Mit Licarhodol bezeichnet Barbier[1]) ein Produkt, welches aus l-Linalool durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und nachheriges Verseifen des entstandenen Acetates gebildet wird. Bouchardat[2]) hielt dasselbe für identisch mit Geraniol, was Barbier jedoch bestritt[3]). Bertram und Gildemeister[4]) wiesen durch die Chlorcalciumverbindung mit aller Schärfe Geraniol in dem Licarhodol nach. In einer späteren Veröffentlichung Barbier's und Léser's[5]) wird das Vorhandensein von Geraniol (Lemonol) zugestanden, die Ansicht aber aufrecht erhalten, dass Licarhodol ein besonders gearteter Alkohol sei, für den auf Grund der erhaltenen Oxydationsprodukte eine neue „Constitutionsformel" aufgestellt wird.

Unter den erhaltenen Oxydationsprodukten befindet sich ausser Methylheptenoncarbonsäure und Methylheptenon auch Terebinsäure, welche unter den Abbauprodukten[6]) des Terpineols aufgefunden worden ist; der Schluss lag nun nahe, dass das Barbier'sche Licarhodol ein Gemenge von Terpineol und Geraniol sei, denn durch die Anwesenheit von d-Terpineol würde sowohl das hohe spec. Gew. von 0,904 bei 0°, der Siedep. von 112°—114° bei 9 Mm. als auch die optische Activität $\alpha_D + 4°8'$ des Licarhodols eine passende Erklärung finden. Von diesen Ansichten ausgehend erhitzte ich 2 Kilogrm. Linalool (spec. Gew. 0,870; $[\alpha_D]$ —13° 18'[7]) bei 20° nach den Angaben der genannten Autoren mit Essigsäureanhydrid 8 Stunden lang auf 150°—160°.

Um den Verlauf der Reaction zu verfolgen, wurde von Stunde zu Stunde eine Probe entnommen und die Constanten sowie die Verseifungszahl des Acetylirungsproduktes bestimmt.

---

[1]) Barbier, Compt. rend. 116, 1200.

[2]) Bouchardat, das. S. 1253—1255.

[3]) Barbier, das. 117, 120.

[4]) Bertram u. Gildemeister, dies. Journ. [2] 49, 185—196.

[5]) Barbier u. Léser, Bull. 17, 591.

[6]) Vergl. Tiemann u. Mahla, Ber. 29, 928 und Tiemann u. Schmidt, das. 28, 1781.

[7]) Das gleiche Linalool wurde zu allen späteren Versuchen verwendet.

Reactionsdauer	spec. Gew. 15°	α_D bei 20°	Verseifungszahl	Acetat Proc.	Alkohol Proc.
1 Stunde	0,898	−5°30′	166,6	58,3	45,8
2 Stunden	0,895	−0°20′	179,8	62,9	49,5
3 „	0,894	+0°12′	177,5	62,1	48,8
4 „	0,895	+2°13′	179,35	62,76	49,31
5 „	0,898	+2°23′	182,2	63,77	50,3
6 „	0,899	+2°26′	181,6	63,6	49,9
8 „	0,885	+2°20′	169,1	59,2	46,7

Aus diesen Zahlen ist deutlich zu ersehen, dass die Reaction schon nach 5 Stunden beendigt ist. Die Erhitzung über diese Zeit hinaus scheint nur zu einem Zerfall in Terpene zu führen, was durch das Sinken des spec. Gew. und die Abnahme des Acetatgehaltes angedeutet wird.

Das so erhaltene Produkt wird mit heissem Wasser zur Entfernung von unverändertem Essigsäureanhydrid mehrfach gewaschen und alsdann mit alkolischer Kalilauge verseift. Das Verseifungsprodukt wird nach dem Neutralisiren und nach dem Auswaschen des Alkohols mit Dampf übergetrieben. Es zeigte nun folgende Eigenschaften:

spec. Gew. 0,864 bei 15°, α_D + 2° 20′ bei 17°

und wurde unter einem Druck von 15 Mm. der fractionirten Destillation unterworfen.

1.	bis 78°;	α_D + 3° 17′;	spec.	Gew.	0,816.
2.	78° „ 80°;	„ + 3° 20′;	„	„	0,819.
3.	80° „ 83°;	„ + 3° 15′;	„	„	0,823.
4.	83° „ 88°;	„ + 3° 5′;	„	„	0,827.
5.	88° „ 91°;	„ + 2° 48′;	„	„	0,834.
6.	91° „ 98°;	„ + 2° 32′;	„	„	0,845.
7.	98° „ 109°;	„ + 1° 58′;	„	„	0,865.
8.	109° „ 113°;	„ + 2° 0′;	„	„	0,885.
9.	113° „ 117°;	„ + 2° 22′;	„	„	0,895.
10.	117° „ 117°;	„ + 3° 7′;	„	„	0,898.
11.	117° „ 119°;	„ + 2° 57′;	„	„	0,893.
12.	119° „ 120°;	„ + 2° 30′;	„	„	0,880.
13.	120° „ 123°;	„ + 1° 31′;	„	„	0,889.
14.	123° „ 126°;	„ + 1° 1′;	„	„	0,888.
15.	126° „ 131°;	„ + 0° 48;	„	„	0,889.

Die Angaben des spec. Gew. beziehen sich auf eine Temperatur von + 15°, die der Drehung α_D auf + 17°. Jede einzelne Fraction beträgt etwa 100 Grm.

Barbier und Léser geben für ihr Licarhodol ein spec. Gew. von 0,904 bei 0° an; dies entspricht ungefähr bei 15° einem spec. Gew. von 0,892; der Siedepunkt von 112°—114° bei 9 Mm. Druck einem solchen von 117°—120° bei 15 Mm. Druck. Bei der obigen Fractionirung müsste also das Licarhodol, falls es überhaupt existirt, in den Fractionen 9—12 enthalten sein. In den vorhergehenden Fractionen 1—9 scheint ein aliphatisches Terpen zu stecken, in den höheren Fractionen 13—15 ist Geraniol enthalten. Berücksichtigt man, dass der Siedepunkt des Terpineols bei 15 Mm. Druck bei 107°—109°, der des Geraniols bei dem gleichen Druck bei 118°—119° liegt, also nur ein Unterschied von 12° vorhanden ist, so ist es erklärlich, dass eine Trennung der beiden Alkohole nur äusserst schwer zu erreichen war[1]). Trotzdem ein guter Fractioniraufsatz und ein in $^1/_5$-Grade getheiltes Thermometer benutzt wurde, musste 26 mal die ganze als Licarhodol angesehne Masse durchfractionirt werden, bis endlich ein Produkt erhalten werden konnte, das im Kältegemisch fest wurde. Die über 115° siedenden Antheile wurden jedes Mal mit Chlorcalcium behandelt und ihnen Geranial entzogen. Bei jeder Fractionirung war mit dem Fallen des Siedepunktes der Terpineolfraction deren spec. Gew. und Drehung gestiegen, es lag nach dem

1. Mal	der Siedep. bei	113°—117°[2]);	das spec. Gew.	0,895;	α_D	+ 2° 22′,
14. „	„ „	„ 109°—111°;	„ „	0,906;	„	+ 5° 27′,
22. „	„ „	„ 107°—109°;	„ „	0,914;	„	+ 9° 0′,
26. „	„ „	„ 107°—109°;	„ „	0,927;	„	+ 13° 56′.

Das letzte Produkt mit dem spec. Gew. 0,927 wurde im Kältegemisch fest. Abgesaugt und zwischen kalten Thontellern getrocknet, zeigte der Körper folgende Constanten:

---

[1]) Bei der kurzen Notiz, die über diesen Gegenstand in Schimmel's Bericht vom April 1898 erschienen war, konnte von festem d-Terpineol noch nicht gesprochen werden, erst später gelang es, durch weiteres Fractioniren dasselbe im Kältegemisch zur Ausscheidung zu bringen.

[2]) Bei 15 Mm. Druck.

	Gefunden	Rein. Terpineol [1])
spec. Gew. bei 15° . . .	0,936	0,935—0,940
Schmelzp.	33°—35°	35°
$[\alpha_D]$ bei 20°	+16° 12′	verschieden
Siedep. bei 760 Mm. Druck	216°—218°	217°—218°
Siedep. bei 10 Mm. Druck	103°—104°	104°—105°

Es liegt also zweifellos Terpineol vor, was auch durch den Geruch bestätigt wurde. Ferner wurden nach den Angaben von Wallach[2]) durch Einwirkung von Aethylylnitrit und Salzsäure das Nitrosochlorid und aus diesem durch Umsetzung mit Piperidin das bei 159°—160°[3]) schmelzende Terpineolnitrolpiperidid erhalten. Mit Carbanil vereinigte es sich leicht zu dem Terpenylphenylurethan, das nach 4 maligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol richtig bei 112°—113° schmolz.

Hierdurch ist mit aller Schärfe krystallisirtes d-Terpineol in dem Licarhodol nachgewiesen worden. Sollte es also Herrn Barbier und seinen Mitarbeitern nicht gelingen, neben Geraniol und Terpineol noch einen dritten, bisher unbekannten Alkohol der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$, welcher der von ihnen aufgestellten Constitutionsformel entspricht, in ihrem „Licarhodol" zu finden, so muss dasselbe in Zukunft als ein Gemenge von ungefähr 15 Theilen Terpineol und 85 Theilen Geraniol angesehen werden.

Einwirkung von Essigsäure.

Essigsäure wirkt in der Kälte auf Linalool so gut wie gar nicht ein. Ein Präparat, das $2^1/_4$ Jahr in einer gut verschlossenen Flasche mit dem gleichen Volumen Eisessig bei Zimmertemperatur gestanden hatte, zeigte nach dem Auswaschen der Essigsäure nur eine Verseifungszahl von 12,02,

[1]) Vergl. die Angaben auf S. 110.

[2]) Wallach, Ann. Chem. 281, 140.

[3]) Der Schmelzpunkt dieses Piperidides ist nicht ganz scharf, schon bei 155° findet Erweichung statt. Auf die Verschiedenheit der Schmelzpunkte optisch activer und inactiver Terpenylnitrolpiperidide wird später noch zurückgekommen werden.

was der Bildung von 4,2% Linalylacetat entspricht. Nach dem Verseifen wurde reines Linalool zurückgewonnen. Terpen, Geraniol oder Terpineol konnten nicht nachgewiesen werden. Die Constanten waren wie folgt:

	Gefunden	Reines Linalool
spec. Gew. bei 15° . . .	0,871	0,870—0,875
$[\alpha_D]$ bei 20°	−13° 13′	bis −17°
Siedep. bei 760 Mm. Druck	197°—200°	197°—199°
Siedep. bei 10 Mm. Druck	85°—86°	85°—87°

Behandelt man Linalool in der Wärme mit Eisessig, so wird bei genügend langer Einwirkung ein Produkt erhalten, das dem sogen. Licarhodol ähnlich ist, also ein Gemenge von Geraniol, beziehentlich von Linalool mit d-Terpineol darstellt.

Es wurden gleiche Volume von Essigsäure und Linalool 7 Stunden lang auf 122° erhitzt. Das ausgewaschene und neutralisirte Produkt zeigte eine Verseifungszahl von 104,8 = 36,68% eines der drei Acetate. Nach der Verseifung wurde gefnnden spec. Gew. 0,881 bei 15°; α_D − 0° 49′ bei 18°. Bei 13 Mm. Druck wurde fractionirt.

1.	bis 85°;	spec. Gew.	0,834;	α_D	−0° 14′;	24,4 Ccm.
2.	85° „ 100°;	„ „	0,875;	„	−5° 35′;	42,8 „
3.	100° „ 110°;	„ „	0,898;	„	+3° 2′;	2,8 „
4.	110° „ 118°;	„ „	0,893;	„	+2° 11′;	32,0 „.

In Fraction 1 und 2 ist ausser einem Terpen noch unverändertes l-Linalool vorhanden. In den rechtsdrehenden Fractionen 3 und 4 muss nach den beim „Licarhodol“ gemachten Erfahrungen die Anwesenheit von d-Terpineol neben Geraniol angenommen werden.

Einwirkung von Ameisensäure.

Starke Ameisensäure wirkt auf Linalool äusserst heftig ein[1]) und bildet Terpinolen. Mischt man beide Körper mit

[1]) Bertram u. Walbaum, dies. Journ. [2] 45, 601.

einander, so steigt die Temperatur allmählich auf + 70° und Dipenten und Terpinen scheiden sich als Oel auf der Ameisensäure ab. Mässigt man die Reaction jedoch durch zeitweiliges Einstellen des Kolbens in Eiswasser und trägt Sorge, dass die Temperatur nicht über + 20° steigt, so findet keine oder nur eine geringe Abscheidung eines Terpens statt, hingegen bilden sich zu etwa 50% d-Terpineol beziehentlich das Formiat desselben. Ein auf diese Weise dargestelltes Produkt hatte folgende Eigenschaften: Spec. Gew. 0,950 bei 15°; α_D + 1°55′ bei 20°; Verseifungszahl 110,4 = 35,88% eines Formiates des Alkohols $C_{10}H_{18}O$. Die Verseifungszahl ist auffallend niedrig im Verhältniss zu der Höhe des Spec. Gew. Das Verseifungsprodukt hatte folgende Constanten: spec. Gew. 0,927 bei 15°; α_D + 3°0′ bei 20°, dasselbe wurde bei 12 Mm. fractionirt:

1.	64°— 94°;	spec. Gew.	0,874;	α_D + 1°10′;	8,6 Ccm.
2.	94°—102°;	„ „	0,914;	„ + 3° 1′;	8,0 „
3.	102°—105°;	„ „	0,925;	„ + 6°41′;	35,0 „
4.	105°—109°;	„ „	0,919;	„ + 6°20′;	22,0 „
5.	109°—112°;	„ „	0,905;	„ + 4° 1′;	14,0 „
6.	112°—120°;	„ „	0,895;	„ + 1°30′;	11,0 „.

Fraction 3 wurde im Kältegemisch sofort fest. Die Krystalle wurden in der Kälte von der Mutterlauge abcentrifugirt, mehrfach mit Petroläther gewaschen und zwischen kalten Thontellern getrocknet. Das so erhaltene Terpineol hatte folgende Eigenschaften:

	Gefunden	Reines Terpineol
spec. Gew. bei 15° . . .	0,939	0,935—0,940
$[\alpha_D]$ bei 22°	+7°27′	verschieden
Schmelzp.	+35°	+35°
Siedep. bei 760 Mm. Druck	218°—219°	217°—218°
n_D bei 22°.	1,48005	1,48084 (bei 20°)

Mit Carbanil wird leicht das bei 112°—113° schmelzende Terpenylphenylurethan erhalten. Geraniol scheint bei der Einwirkung Ameisensäure gar nicht oder nur in ganz geringen Mengen gebildet zu werden.

Einwirkung von Eisessig bei Gegenwart von etwas Schwefelsäure.[1])

Linalool wurde in der dreifachen Menge Eisessig gelöst und $^1/_2$% Schwefelsäure hinzugesetzt. Die Temperatur wurde unter + 20° gehalten. Nach Verlauf von 8 Stunden ist die Reaction vollendet. Nach dem Auswaschen der Säuren wurden folgende Zahlen erhalten: Spec. Gew. 0,915 bei 15°; α_D + 2°14′ bei 20°; Verseifungszahl 114,3 = 40% Acetat. Das Verseifungsprodukt hatte ein spec. Gew. von 0,904 bei 15° und α_D + 1°53′ bei 20°. Es wurde bei 22 Mm. Druck fractionirt:

1.	bis 97°;	spec. Gew. 0,887;	α_D − 7° 7′;	690	Ccm.
2.	97° „ 103°;	„ „ 0,892;	„ − 3° 47′;	70	„
3.	103° „ 104°;	„ „ 0,897;	„ − 1° 20′;	70	„
4.	104° „ 106°;	„ „ 0,901;	„ + 2° 5′;	70	„
5.	106° „ 108°;	„ „ 0,915;	„ + 8° 42′;	70	„
6.	108° „ 109°;	„ „ 0,922;	„ +13° 48′;	70	„
7.	109° „ 114°;	„ „ 0,930;	„ +14° 50′;	70	„
8.	114° „ 122°;	„ „ 0,915;	„ +11° 18′;	70	„
9.	122° „ 122°;	„ „ 0,902;	„ + 6° 38′;	70	„
10.	122° „ 124°;	„ „ 0,889;	„ + 1° 4′;	70	„

Fraction 6 und 7 wurden im Kältegemisch fest. Es wurde abgeschleudert, die erhaltenen Krystalle unter Zusatz von 5% Petroläther geschmolzen, abermals ausfrieren gelassen und wieder abgeschleudert; zwischen kalten Thontellern getrocknet, zeigte das Terpineol nachstehende Eigenschaften:

	Gefunden	Reines Terpineol
spec. Gew. bei 15° . . .	0,936	0,935—0,940
$[\alpha_D]$ bei 20°	+17°13′	verschieden
Schmelzp.	33°—35°	35°
Siedep. bei 760 Mm. Druck	218°	217°—218°
n_D bei 25°	1,48005	1,48084 (bei 20°)

Das Terpenylphenylurethan wurde leicht erhalten; Schmelzpunkt 112°.

Fraction 1, Siedepunkt bis 97° bei 22 Mm., wurde noch 2 mal unter vermindertem Druck fractionirt und unverändertes Linalool zurückerhalten.

[1]) D.R.P. Nr. 80711. Diese Untersuchung wurde auf Veranlassung des Patentinhabers Herrn J. Bertram ausgeführt.

	Gefunden	Reines Linalool
spec. Gew. bei 15° . . .	0,871	0,870—0,875
$[\alpha_D]$ bei 20°	−13° 22′	bis −17°
Siedep. bei 757 Mm. Druck	197°—199°	197°—199°
Siedep. bei 10 Mm. Druck	86°—87°	85°—87°
n_D bei 17°	1,46288	1,46300—1,46900

Fraction 8—10 wurden mit fein gepulvertem Chlorcalcium behandelt; es bildete sich rasch ein fester Kuchen, der zerkleinert und mit trocknem Aether 3 mal gewaschen wurde. Wasser macht aus dieser Chlorcalciumverbindung Geraniol frei, das nach einmaligem Fractioniren unter vermindertem Druck rein war.

	Gefunden	Reines Geraniol
spec. Gew. bei 15° . . .	0,881	0,880—0,883
α_D	+—0	+—0
Siedep. bei 758 Mm. Druck	229°—230°	229°—230°
n_D bei 20°	1,47607	1,4766—1,4786

Das Produkt, welches durch Einwirkung von Eisessig-Schwefelsäure auf Linalool gebildet wird, besteht schätzungsweise aus:

45% Linalylacetat,
45% Terpenylacetat,
10% Geranylacetat.

Da, wie oben erwähnt, Eisessig in der Kälte so gut wie gar nicht auf Linalool einwirkt, so wurde versucht, ob die verdünnte Schwefelsäure allein dies thun würde. Linalool wurde in der dreifachen Menge Petroläther gelöst und $^1/_2$% Schwefelsäure hinzugefügt. Nach 8 Stunden, während welcher Zeit die Temperatur nicht über + 20° gestiegen war, konnte irgend eine Einwirkung nicht constatirt werden. Also bewirkt das Zusammenwirken von Eisessig und Schwefelsäure die Veresterung und Umlagerung.

Wie auf Linalool, so wirkt auch auf die Ester desselben Eisessig-Schwefelsäure umlagernd ein. Linalylacetat, aus Bergamottöl dargestellt (spec. Gew. 0,900 bei 15°, $[\alpha_D]$ −12°11′ bei 18°; Verseifungszahl 232,2 = 81,2% Linalylacetat) in gleicher

Weise behandelt, ergab festes Terpineol; Schmelzp. 33°—35°; spec. Gew. 0,937; $[\alpha_D]+8°5'$ bei 25°.

Umlagerung von d-Linalool (Coriandrol).

In dem Vorstehenden ist gezeigt worden, dass durch Einwirkung saurer Agentien auf Linalool sich Terpineol bildet. Da bei diesem Vorgange die Linksdrehung des Linalools in eine Rechtsdrehung umgewandelt wird, so war es interessant zu erfahren, wie sich das Coriandrol, die rechtsdrehende Modification des Linalools, bei dem gleichen Vorgang verhalten würde. Zu diesem Zwecke wurde Coriandrol wie oben angegeben mit conc. Ameisensäure behandelt. Das verwendete Coriandrol hatte folgende Eigenschaften: Spec. Gew. 0,876 bei 15°; $[\alpha_D]$ + 10°50′ bei 20°; n_D 1,46298 bei 20°; Siedep. bei 755 Mm. Druck 196°—197°; Siedep. bei 15 Mm. Druck 90°—91°. Das Reactionsprodukt zeigte ein spec. Gew. von 0,954 bei 15°, eine Verseifungszahl von 215,4 und α_D —5°20′ bei 20°. Nach erfolgter Verseifung und Destillation unter vermindertem Druck wurde eine Fraction erhalten, die zwischen 105° und 107° bei 11 Mm. siedete und ein spec. Gew. von 0,934 zeigte, α_D —9°6′; durch Ausfrieren uud Abschleudern konnte ein Terpineol von folgenden Eigenschaften leicht erhalten werden:

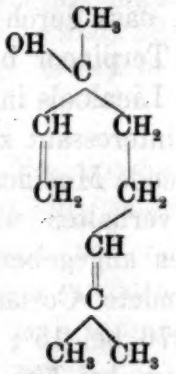
	Gefunden	Reines Terpineol
spec. Gew. bei 15° . . .	0,938	0,935—0,940
$[\alpha_D]$ bei 20°	—9° 46′	verschieden
Siedep. bei 760 Mm. Druck	218°—219°	217°—218°
Schmelzp.	35°	35°
n_D bei 23°	1,48054	1,48005 bei 20°

Mit Carbanil vereinigt es sich zu dem Terpenylphenylmethan vom Schmelzp. 112°—113°. Das Coriandrol verhält sich also genau wie das Linalool, nur dass die ursprüngliche Rechtsdrehung in Linksdrehung umgewandelt wird.

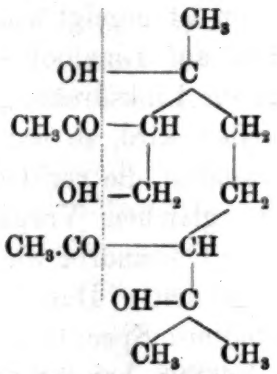
Der chemische Vorgang bei der Umlagerung des Linalools in Terpineol scheint analog der Bildung von Terpinhydrat aus Linalool nnd Geraniol zu sein.[1]) Bei gleichzeitiger Bildung

[1]) Vergl. Tiemann, Ber. 31, 837.

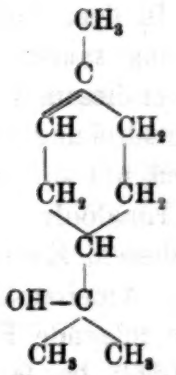
eines Esters dürften sich an die Stellen der beiden doppelten Bindungen die Elemente der Säuren anlagern, welche nachher wieder unter Ringschliessung abgespalten werden. Die Formelbilder mögen dies erläutern.



Linalool,



Zwischenprodukt,



Terpineol.

Wenn auch hierdurch der Uebergang von Linalool in Terpineol ziemlich glatt erklärt wird, so ist es doch auffallend, dass sich hier im Gegensatz zu dem aus Terpinhydrat bereiteten, flüssigen Terpineol festes vom Schmelzp. 35° bildet und dass dieses umgekehrt optisch activ ist wie das Ausgangsmaterial.

Fasst man zum Schluss die erhaltenen Resultate zusammen, so ist im Vorstehenden bewiesen, dass

1. durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Linalool festes d-Terpineol gebildet wird und dass also das sogen. „Licarhodol“ Barbier's nur ein Gemenge von Linalool, Geraniol und Terpineol ist,

2. dass Eisessig nur in der Wärme ebenfalls unter Bildung von etwas d-Terpineol einwirkt,

3. dass Eisessig-Schwefelsäure reichliche Mengen von d-Terpineol bildet,

4. dass conc. Ameisensäure l-Linalool leicht in d-Terpineol und d-Linalool (Coriandrol) in l-Terpineol überführt.

Leipzig, Juli 1898. Laboratorium von Schimmel u. Co.

Ueber die Electrolyse der Natriumsalze halogensubstituirter Fettsäuren;

von

J. Troeger und E. Ewers.

(Aus dem Laboratorium für pharmaceutische und synthetische Chemie der technischen Hochschule zu Braunschweig.)

H. Kolbe, von dem die Kaliumsalze der einbasischen Carbonsäuren zuerst durch den electrischen Strom zerlegt worden sind, hat auch die Monochloressigsäure[1]) der Electrolyse unterworfen. Er ist hierbei zu dem Ergebniss gelangt, dass der Kathodenwasserstoff die Monochloressigsäure in Salzsäure und Essigsäure verwandelt. Weitere Untersuchungen liegen vor von Bunge[2]). Derselbe erhielt in alkalischer Lösung an der Anode nur Kohlensäure, in saurer Lösung ausserdem Chlor. Sehr auffallende Resultate hat jedoch die Electrolyse der Trichloressigsäure geliefert. Elbs[3]), der die Zerlegung der Trichloressigsäure mittelst des electrischen Stromes ausführte, hat bei Anwendung von trichloressigsaurem Natrium oder Zink nicht, wie man hätte wohl annehmen sollen, das Hexachloräthan, sondern den Trichloressigsäuretrichlormethylester, $CCl_3\,COO\,CCl_3$, erhalten. In diesem Ester liegt ein fester, jedoch leicht zersetzlicher Körger vor, dessen Entstehung an der Anode sich durch folgende Gleichung erklären lässt:

$$2\,CCl_3 . COO - = CCl_3 . COOCCl_3 + CO_2.$$

Da die Cyangruppe in vielen Fällen eine ähnliche Rolle spielt wie Halogen, so sei an dieser Stelle noch auf die von E. Moore[4]) ausgeführte Electrolyse des cyanessigsauren Kaliums hingewiesen, welche an der Anode festes Aethylencyanid ergab gemäss der Gleichung:

$$2\,\begin{matrix} CH_2 . CN \\ | \\ COOH \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2 . CN \\ | \\ CH_2 . CN \end{matrix} + 2\,CO_2 + H_2.$$

[1]) Kolbe, Ann. Chem. 69, 279.
[2]) Bunge, J. russ. chem. Ges. 1892, S. 690 u. Centr. 1893, S. 970.
[3]) Elbs, dies. Journ. [2] 47, 104 u. 55, 502.
[4]) Moore, Ber. 4, 519.

Wir haben nun hinsichtlich ihres Verhaltens gegen den electrischen Strom einige weitere Salze von halogensubstituirten Säuren geprüft und zwar die α-Dichlorpropionsäure, die β-Jodpropionsäure und die Dichloressigsäure. Die bereits von Kolbe sowohl, als auch von Bunge ausgeführte Electrolyse der Monochloressigsäure haben wir gleichfalls, allerdings unter etwas anderen Bedingungen als sie von den genannten Autoren zur Anwendung kamen, ausgeführt. Im Nachstehenden soll über unsere Versuche, die in manchen Beziehungen noch als vorläufige Mittheilungen zu betrachten sind, berichtet werden.

Electrolyse des α-dichlorpropionsauren Natriums.

Zur Electrolyse wurde ganz reine, frisch destillirte α-Dichlorpropionsäure vom Siedep. 185°—190° angewendet. Die Säure wurde mit einer wässrigen Lösung von kohlensaurem Natrium genau neutralisirt, und diese Flüssigkeit in einem durch Eis gut gekühlten Gefässe der Electrolyse unterworfen. Die Kathode befand sich in einer kleinen Thonzelle und bestand aus einem spiralförmig aufgerollten Platinbleche. Das an der Kathode auftretende Wasserstoffgas wurde in einem kleinen, über die Electrode gestülpten Rohre gesammelt und mittelst einer geeigneten Ableitung in einem mit einem Glashahne verschliessbaren Rohre über Wasser aufgefangen. Ueber der Anode, die gleichfalls aus einem aufgerollten Platinbleche bestand, befand sich zum Aufsammeln der bei der Electrolyse entstehenden Gase ein Rohr, dessen oberes, verschlossenes Ende einen Glashahn trug. Dieses Rohr wurde durch Ansaugen an dem mit dem Glashahn verschlossenen Ende mit der zu electrolisirenden Flüssigkeit angefüllt. Gute Kühlung des ganzen Apparates ist nothwendig, da bei nicht ausreichender Kühlung nur gasförmige Produkte entstehen, während bei guter Kühlung, wie aus dem Nachstehenden zu ersehen, ein festes Reactionsprodukt sich isoliren lässt. Die Spannung betrug bei diesem, wie bei allen anderen Versuchen 16 Volt, die Stromstärke nach Einschaltung der zu electrolysirenden Flüssigkeit annähernd 0,5 Ampère. Unterwirft man unter diesen Bedingungen die gutgekühlte Lösung des α-dichlorpropionsauren Natriums der Electrolyse, so beobachtet man an der Kathode das Aufreten

von reinem Wasserstoff, während die Flüssigkeit an der Kathode infolge der Bildung von Aetznatron stark alkalisch reagirt. Dass der Wasserstoff, der an der Kathode abgeschieden wurde, reiner Wasserstoff ist, beweist die nachstehende Analyse, bei der ein angemessenes Volumen mit Luft gemischt mittelst Palladium-Asbest verbrannt wurde.

Analyse:

Angewandtes Gas	19,6	Ccm.
Volumen nach Zusatz von Luft	81,7	„
Volumen nach der Verbrennung	52,9	„
Beobachtete Contraction . . .	28,8	„ = C.

$$H = \frac{2}{3} \cdot C = \frac{2}{3} \cdot 28{,}8 = 19{,}2 \text{ Ccm.}$$

Die Analyse ergab also anstatt 19,6 Ccm. 19,2 Ccm. H, also ein Zeichen, dass andere Gase demselben nicht beigemengt sein können.

Schwieriger gestaltet sich die Untersuchung der an der Anode auftretenden Gase. Dieselben entwickeln sich in sehr reichlicher Menge, selbst wenn man für hinreichende Kühlung sorgt. Sobald das Rohr über der Anode zum grössten Theile mit Gasen angefüllt war, wurden dieselben mit der Hempel-schen Bürette abgesaugt, wodurch gleichzeitig die Flüssigkeit das Rohr wieder anfüllte. Die Gase, welche auf diese Weise gesammelt wurden, enthalten einen sehr wesentlichen Bestandtheil eines sowohl von Wasser als auch von Alkohol absorbirbaren Bestandtheiles. Dieser Antheil, über dessen Zusammensetzung wir vorläufig uns mit Sicherheit noch nicht aussprechen können, der aber höchst wahrscheinlich nichts anderes als das in gasförmigem Zustand befindliche Reactionsprodukt darstellt, wurde beseitigt durch Uebertreiben des Gases in eine mit Alkohol gefüllte Hempel'sche Pipette. Der vom Alkohol nicht absorbirte Antheil des Gasvolumens wurde nunmehr in die Bürette zurückgetrieben und zur Beseitigung des Alkoholdampfes so lange mit Wasser geschüttelt, bis eine Volumenabnahme nicht mehr wahrzunehmen war. In diesem Gasrest wurde dann die Menge der Kohlensäure und des Sauerstoffs quantitativ ermittelt; Kohlenoxyd konnte nicht wahrgenommen werden.

Einige Versuche, die wir aus einer sehr grossen Anzahl herausgreifen, mögen über die Zusammensetzung des ursprünglichen Gasvolumens Aufschluss geben. Leider ist trotz aller

Vorsichtsmassregeln bei durchweg allen Versuchen ein kleinerer oder grösserer Gasrest nach der Absorption der sämmtlichen absorbirbaren Bestandteile zurückgeblieben, der vollständig inert war und weder mit reinem Sauerstoff noch mit reinem Wasserstoff, auch nicht nach Zusatz von electrolytisch entwickeltem Knallgas verpufft werden konnte.

	Versuch I:	Versuch II:
Anfangs-Volumen	63,4 Ccm.	52,4 Ccm.
Nach Absorption mit Alkohol und Beseitigung des Alkoholdampfes	10,4 „	7,4 „
Nach Absorption des CO_2	7,0 „	3,4 „
Nach Absorption des O	4,8 „	2,4 „
Nach Prüfung auf CO	4,8 „	2,4 „.

Diese Gasreste, in den beiden angeführten Versuchen 4,8 Ccm. und 2,4 Ccm., sind nicht brennbar und werden auch nach längerem Schütteln mit Wasser von diesem nicht aufgenommen. Wir haben in der oben angedeuteten Weise grössere Mengen dieses Gasrestes untersucht, ohne jedoch bisher Aufschluss über dessen Beschaffenheit zu erhalten. Das Hauptreactionsprodukt, das wir bei der Electrolyse des α-dichlorpropionsauren Natriums fassen konnten, ist ein Körper, der während der Electrolyse sich in Form eines schweren Oeles in dem über der Anode befindlichen Rohr ansammelt, an der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmt, allmählich aber niedersinkt. Er sammelt sich dann am Boden des Gefässes und erstarrt beim Schütteln zu einem weissen, festen Körper. Zuweilen bleibt er ziemlich lange flüssig und lässt sich dann mit einer capillar auslaufenden Pipette sammeln und mechanisch von der Flüssigkeit trennen. Durch Auswaschen und Sammeln auf Thonplatten sowie Trocknen mit Fliesspapier traten grosse Verluste ein, zumal der Körper dann beim Aufbewahren im Exsiccator allmählich vergast. Wir haben daher, um eine Analyse dieses Produktes ausführen zu können, denselben in flüssiger Form gesammelt und von der Flüssigkeit mittelst der erwähnten capillaren Pipette getrennt. Man gewinnt so ein öliges Produkt, das sehr leicht erstarrt.

Nachstehende Analysen geben die Zusammensetzung dieses Körpers:

Analyse I.

0,2050 Grm. Substanz gaben 0,4868 Grm. AgCl, entsprechend 0,1204 Grm. Cl = 58,73% Cl.

Analyse II.

0,1655 Grm. Substanz gaben 0,3978 Grm. AgCl, entsprechend 0,09841 Grm. Cl = 59,46 % Cl.

Es sind zwei Möglichkeiten denkbar, erstens es hätte der an der Anode befindliche Rest CH_3CCl_2COO eine Spaltung in CO_2 und CH_3CCl_2 erfahren können, dann hätte ein symmetrisches Tetrachlorbutan $CH_3 . CCl_2 . CCl_2 . CH_3$ entstehen müssen. Ein solches verlangt aber 72,4% Chlor. Zweitens ist nach Analogie der von Elbs ausgeführten Electrolyse die Bildung eines Dichloräthyldichlorpropionsäureesters nach folgender Gleichung zu erwarten.

$$2 . CH_3CCl_2COO = CH_3CCl_2 . COO . CH_3CCl_2 + CO_2.$$

α-Dichloräthyl- α-Dichlorpropionsäureester von obiger Formel $CH_3 . CCl_2 . COOCH_3CCl_2$ verlangt 59,17% Chlor. Hiermit stimmen sowohl die obigen Analysenwerthe, als auch die relativ geringe Menge Kohlensäure, die bei der Electrolyse entsteht, überein.

Der Körper, den wir als obigen Ester ansprechen, lässt sich in festem Zustande oder auch in flüssigem ziemlich lange unter Wasser aufbewahren. In Alkohol, Aether und Benzol löst er sich mit Leichtigkeit auf. Einen Schmelzp. zeigt er nicht, sondern er verflüchtigt sich beim Erwärmen.

Wir behalten uns vor, weiter über die Eigenschaften dieses Esters zu berichten, sobald uns grössere Mengen desselben zur Verfügung stehen; denn in grossen Mengen ist die Darstellung dieses Körpers uns bisher noch nicht gelungen.

Electrolyse des dichloressigsauren Natriums.

Die Electrolyse wurde ganz analog derjenigen des α-dichlorpropionsauren Natriums ausgeführt und lieferte in der Hauptsache gasförmige Produkte. An der Kathode wurde Wasserstoff abgeschieden, an der Anode neben einem von Wasser absorbirbaren Gase reichliche Mengen von Kohlensäure und Kohlenoxyd und wenig Sauerstoff, der von der Zersetzung des Wassers herrührt. Sorgt man für gute Kühlung, so entsteht analog der Dichlorpropionsäure ein organisches öliges Reactionsprodukt, dessen Menge aber bedeutend geringer ist als dasjenige, welches bei der Electrolyse der Dichlorpropionsäure gebildet wird. Das Oel ist chlorhaltig, konnte aber

bisher noch nicht analysirt werden, da es sich scheinbar unter Abspaltung von Chlor zerlegt. Für die leichte Zersetzlichkeit dieses Körpers spricht auch die Salzsäure, die sich in reichlicher Menge in der Anodenflüssigkeit findet, sowie das Auftreten von Kohlenoxyd unter den an der Anode aufgesammelten Gasen.

Nachstehend führen wir einige Beleganalysen des an der Anode ausgeschiedenen Gasgemenges an.

Zunächst haben wir immer das Gas durch längeres Schütteln mit Wasser von den absorbirbaren Bestandteilen befreit.

I.	Aufgesammeltes Gasvolumen . .	44,2 Ccm.
	Rest nach der Absorption mit H_2O	23,2 „
	Vom H_2O nicht abs. Antheil . .	21,0 Ccm.
	= 47,5% des Gesammtvolumens.	
II.	Aufgesammeltes Gasvolumen . .	55,2 Ccm.
	Nach Absorption mit H_2O . . .	29,2 „
	Vom H_2O nicht abs. Antheil . .	26,0 Ccm.
	= 47,1% des Gesammtvolumens.	

Bei nachstehenden Analysen wurde der vom Wasser nicht absorbirte Rest untersucht.

III.	Volumen des Restes	23,6	Ccm.
	Nach Abs. des CO_2	11,2	„
	Nach Abs. des O .	9,8	„
	Nach Abs. des CO .	1,6	„.

Es enthält mithin der vom Wasser nicht aufgenommene Gasrest 52,5% CO_2, 5,8% O, 34,7% CO.

IV.	In dem von Wasser nicht absorbirten Gasreste waren enthalten		
	63,0% CO_2, 4,2% O und	29,4%	CO.
V.	Ergab: 66,2% CO_2,	28,6%	CO.
VI.	67,25% CO_2,	27,1%	CO.
VII.	68,2% CO_2,	26,8%	CO.
VIII.	58,9% CO_2,	33,3%	CO.
IX.	62,3% CO_2,	32,3%	CO.
X.	61,4% CO_2,	28,9%	CO.

Die zu obigen Versuchen dienenden Gasmengen sind in der Reihenfolge entnommen, wie sie bei der Electrolyse sich im Anodenrohr ansammelten. In allen Fällen hinterblieb ein ganz kleiner Gasrest, ca. 0,3%—0,5%, der aber wahrscheinlich von Stickstoff stammt, der von kleinen Mengen von Luft

herrührt, die beim Entnehmen und Ueberfüllen der Gase mit in die Bürette gelangen. Wenngleich nun bei der Dichloressigsäure die Bildung eines Produktes beobachtet wurde, das dem Zersetzungsprodukte der α-Dichlorpropionsäure analog vielleicht zusammengesetzt sein dürfte, so lehren doch andererseits die zahlreichen angeführten Versuche, dass dieses Produkt äusserst unbeständig ist und vermuthlich in Kohlensäure, Salzsäure und Kohlenoxyd zerfällt.

Electrolyse des monochloressigsauren Natriums.

Die analog der Electrolyse der oben angeführten Säuren ausgeführte Zerlegung gab keine Spur eines organischen öligen oder festen Bestandtheiles. An der Kathode wurde reiner Wasserstoff abgeschieden, was die nachstehenden Analysen beweisen.

	I.	II.
Aufges. Gas	15,1 Ccm.	15,2 Ccm.
Nach Zusatz von Luft .	60,0 „	60,8 „
Nach der Verbrennung .	37,8 „	39,0 „
Contraction	22,2 Ccm.	21,8 Ccm.

$\frac{2}{3}$ C $= \frac{22{,}2 \times 2}{3} = 14{,}8$ Ccm. H. $\quad \frac{2}{3}$ C $= \frac{21{,}8 \times 2}{3} = 14{,}5$ Ccm. H.

An der Anode bestand das Gas zum Theil aus einem in Wasser löslichen Bestandtheil, der durch wiederholtes Schütteln des Gases mit Wasser beseitigt wurde. Der vom Wasser nicht absorbirte Bestandtheil besteht aus Kohlensäure, Sauerstoff und Kohlenoxyd. Die Flüssigkeit an der Anode enthält freie Salzsäure.

	I.	II.
Aufgef. Gasvolumen . .	61 Ccm.	61 Ccm.
Nach der Abs. mit H_2O .	40,2 „	49,4 „
Nach Abs. des CO_2 . . .	9,8 „	12,8 „
Nach Abs. des O	8,6 „	8,6 „
Nach Abs. des CO . . .	2,0 „	1,4 „.

Versuch I ergab 75,6 % CO_2 in dem von H_2O nicht absorbirten Gasreste und 16,4 % CO.

Versuch II lieferte 75,7 % CO_2 und 15,6 % CO.

Hiernach scheint es, dass durch die Anzahl der in die Essigsäure eingetretenen Halogenatome die Beständigkeit der bei der Electrolyse solcher substituirter Säuren erhaltenen

Reactionsprodukte gesteigert wird, denn während die Trichloressigsäure ein leicht fassbares Produkt liefert, giebt die Dichloressigsäure zwar noch ein Reactionsprodukt, aber ein solches von geringer Beständigkeit, während bei der Monochloressigsäure ein solches überhaupt nicht zu beobachten war.

Electrolyse des β-jodpropionsauren Natriums.

Reine β-Jodpropionsäure wurde mit kohlensaurem Natrium neutralisirt und die Lösung in analoger Weise wie oben behandelt. Die Zersetzung findet im Gegensatz zu den bisher untersuchten Säuren sehr langsam statt. Sehr bald beobachtet man eine schwache Gelbfärbung in der Anodenflüssigkeit, die allmählich zunimmt, nach 12stündiger Electrolyse waren reichliche Mengen von festem Jod in der Flüssigkeit suspendirt. An der Anode entsteht Wasserstoff, die an der Kathode nur sehr spärlich auftretenden Gase bestehen aus Kohlensäure in reichlicher Menge, aus Sauerstoff, aus wenig Kohlenoxyd und einem Reste eines nicht brennbaren Gases. Als das abgeschiedene Jod in Natronlauge gelöst wurde, hinterblieb ein Rückstand, der Jodoform zu sein scheint. Grössere Mengen davon wurden erhalten, als die von dem Jod abfiltrirte Flüssigkeit mit Natronlauge versetzt wurde. Das Auftreten des Geruches nach Jodoform während der Electrolyse scheint darauf hinzuweisen, dass der neben Kohlensäure an der Anode gebildete Kohlenwasserstoffrest mit Jod sich zu Jodoform umsetzt.

Die Untersuchung über diesen Gegenstand wird fortgesetzt

Wir wollen die Electrolyse noch auf weitere halogensubstituirte Säuren ausdehnen, haben andererseits auch schon das Verhalten der Brenztraubensäure geprüft, in der Erwartung, hierbei vielleicht zu Diacetyl zu gelangen. Letzteres konnte jedoch bisher nicht beobachtet werden, ebenso nicht weitere Zersetzungsprodukte desselben, es wird nach unseren bisherigen Beobachtungen neben reichlichen Mengen von Kohlensäure und wenig Sauerstoff ein nicht verbrennbarer Gasrest erhalten, sowie ausserdem ein fester organischer Körper, jedoch nur in geringer Menge.

Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Dresden.

XXX. Ueber die Benzoylderivate des Acetonitrils und das Mono-p-toluylacetonitril;

von

O. Seidel.

Als E. v. Meyer durch Einwirkung verdünnter Salzsäure auf Benzoacetodinitril das schon vorher bekannte Cyanacetophenon erhalten hatte, hoffte er, dasselbe direct durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Acetonitril unter dem Einflusse von metallischem Natrium darstellen zu können. Er erhielt aber bei einem entsprechenden Versuche[1]) nicht das gewünschte Cyanacetophenon (Monobenzoylacetonitril), sondern es waren zwei Atome Wasserstoff der Methylgruppe durch zwei Benzoylreste ersetzt worden; es resultirte das Dibenzoylacetonitril. E. v. Meyer nahm zur Erklärung dieses unerwarteten Befundes die intermediäre Bildung von Cyanacetophenon an, indem dieses durch vorhandenes Natrium und Benzoylchlorid sofort weiter benzoylirt werde, und stellte den Reactionsverlauf durch folgende Gleichungen dar:

$$2CH_3CN + Na_2 = CH_4 + CNNa + CH_2\begin{matrix}\diagup Na\\ \diagdown CN\end{matrix},$$

$$CH_2\begin{matrix}\diagup Na\\ \diagdown CN\end{matrix} + C_6H_5COCl = CH_2\begin{matrix}\diagup COC_6H_5\\ \diagdown CN\end{matrix} + NaCl,$$

$$CH_2\begin{matrix}\diagup COC_6H_5\\ \diagdown CN\end{matrix} + Na_2 + C_6H_5COCl = NaCl + H_2 + CNa\begin{matrix}\diagup (COC_6H_5)_2\\ \diagdown CN\end{matrix}.$$

An seinem charakteristischen Geruche war ferner schon die Bildung von Cyanbenzoyl erkannt worden, dessen Entstehung durch Umsetzung des bei der Reaction sich bildenden Cyannatriums nach der Gleichung:

$$C_6H_5COCl + CNNa = C_6H_5COCN + NaCl$$

erklärlich ist. Vor allem aber war es sonderbar, dass um so weniger Dibenzoylacetonitril erhalten wurde, sobald man die

[1]) Dies. Journ. [2] 42, 267.

nach obiger Gleichung erforderliche Menge Benzoylchlorid (1 Mol. auf ein Molekül Acetonitril) anwandte. Zudem war die Ausbeute überhaupt, im Vergleich zu der verwendeten Menge Benzoylchlorid, so gering (im günstigen Falle 4 Grm. auf 25 Grm. Benzoylchlorid und 15 Grm. Acetonitril), so dass sich von selbst die Frage aufdrängte, welche Umsetzungen die anderen Mengen eingegangen waren. Infolgedessen veranlasste mich Herr Prof. v. Meyer, das Studium dieser Reaction nochmals aufzunehmen, um vielleicht weitere Produkte aufzufinden und dann eventuell andere Säureradikale auf diesem Wege in das Acetonitril einzuführen.

Durch die seit jener ersten Mittheilung veröffentlichten Arbeiten von Nef und Bernhard[1]) über den Benzoylessigester einerseits und die interessanten Untersuchungen Claisen's[2]) über 1.3-Diketone andererseits, welche sich an die lebhafte Discussion über die Constitution des Acetessigesters anschlossen, war ein wichtiger Hinweis gegeben auf verschiedene Möglichkeiten des weiteren Reactionsverlaufes. Hatten doch gerade jene Arbeiten vollkommene Klarheit gebracht über die mannigfache Einwirkungsweise des Benzoylchlorids auf Ketonsäuren und ähnlich constituirte Verbindungen. Angesichts der Schwierigkeiten aber, welche die Trennung der verschiedenen Produkte schon bei diesen Reactionen bot, bei denen man doch von bereits monobenzoylirten Verbindungen ausgegangen war, schien es von vornherein wenig aussichtsvoll, die vorliegende Reaction in ihrem Verlaufe vollständig aufzuklären, da doch hier noch zu mannigfachen, anderen Reactionen Gelegenheit gegeben ist; man braucht nur an die unter den gleichen Bedingungen so leicht von statten gehende Dinitrilbildung zu denken, ferner an die unter dem Einflusse von Natrium stattfindende Polymerisation des nebenbei entstehenden Cyanbenzoyls; und dazu kommt die grosse Empfindlichkeit der neutralen Benzoylderivate des Acetonitrils, deren Bildung, wenn vielleicht auch nur in geringeren Mengen, durch obengenannte Untersuchungen zum mindesten sehr wahrscheinlich gemacht, und auf welche noch nicht gefahndet worden war. Erstens wäre es nämlich möglich, dass Benzoylchlorid auf das Natriumsalz des Cyanacetophenons auch

[1]) Ann. Chem. 282, 153 (277, 59). [2]) Das. 291, 25 (277, 162).

unter Bildung eines neutralen, O-substituirten Derivates, des Benzoates des Cyanacetophenons einwirke:

$$\begin{matrix} C_6H_5CONa \\ \| \\ CHCN \end{matrix} + C_6H_5COCl = \begin{matrix} C_6H_5COCOC_6H_5 \\ \| \\ CHCN \end{matrix} + NaCl,$$

zweitens noch einmal in der gleichen Weise auf das Dibenzoylacetonitril unter Bildung seines Benzoates, wie es durch folgende Gleichung zum Ausdruck kommt:

$$\begin{matrix} C_6H_5CONa \\ \| \\ CNCCOC_6H_5 \end{matrix} + C_6H_5COCl = \begin{matrix} C_6H_5COCOC_6H_5 \\ \| \\ CNC-COC_6H_5 \end{matrix} + NaCl.$$

Dies wäre ein Tribenzoylacetonitril.

Bei der Darstellung wurde nach der von E. v. Meyer gegebenen Vorschrift verfahren: 15 Grm. Acetonitril (es wurde technisches, aus Theer gewonnenes benutzt) und 25 Grm. Benzoylchlorid werden zu 6 Grm. unter trockenem Aether (etwa 60 Grm.) befindlichem Natrium, welches durch Schütteln unter siedendem Xylol zu kleinen Kügelchen vertheilt war, gegeben, wobei sofort unter Methan- und Wasserstoff-Entwickelung lebhafte Reaction eintritt, welche durch zeitweises Kühlen gemässigt werden muss; dann lässt man unter möglichstem Luftabschluss stehen, bis alles Natrium verschwunden ist (etwa 5 Stunden). Um die verschiedenen Produkte nun von einander zu trennen, verfährt man am besten folgendermassen: Man filtrirt den festen Theil, bestehend aus Cyannatrium, Kochsalz und den Natriumsalzen der gebildeten organischen Säuren, an der Saugpumpe ab, löst in Wasser und fällt mit verdünnter Schwefelsäure (unter dem Abzug auszuführen wegen der entweichenden Blausäure!); hierbei müsste auch neben Benzoesäure und Dibenzoylacetonitril das Cyanacetophenon mit fallen, da es in kaltem Wasser schwer löslich ist. Die Trennung dieser drei Säuren bietet allerdings einige Schwierigkeiten, denn die Benzoesäure kann in diesem Falle nicht durch Wasserdämpfe entfernt werden, weil das Cyanacetophenon dabei zum grössten Theil verharzen würde; auch auf Grund der Acidität ist keine Trennung möglich, da sie sämmtlich in Alkalicarbonat leicht löslich sind; wohl aber kommt man in Folge der verschiedenen Löslichkeit an's Ziel; löst man nämlich das Säuregemisch in absolutem Alkohol, so krystallisirt beim Erkalten

nur Dibenzoylacetonitril aus, da es im Gegensatz zu den anderen Säuren in kaltem Alkohol fast unlöslich ist. Nach dem Verdampfen der abgesaugten Mutterlauge zieht man durch viel heisses Ligroin die Benzoesäure aus und im Rückstand müsste das Cyanacetophenon verbleiben, da dasselbe in Ligroin unlöslich ist. Gleichwohl konnten bei mehreren in dieser Richtung unternommenen Versuchen keine nachweisbaren Mengen Cyanacetophenon gefunden werden, was nur dadurch erklärt werden kann, dass dasselbe sofort beim Entstehen durch vorhandenes Natrium mit einem weiteren Molekül Benzoylchlorid in Reaction gebracht wird. Um diese Vermuthung auf ihre Richtigkeit zu prüfen, wurde Cyanacetophenon mit Natrium und Benzoylchlorid in derselben Weise wie oben behandelt, und auch hier liess sich nach Vollendung der Reaction kein Cyanacetophenon auffinden, solange überschüssiges Natrium (und Benzoylchlorid) vorhanden war, mit welchem das etwa durch das stärker saure Dibenzoylacetonitril freigemachte Cyanacetophenon sofort wieder reagiren konnte.

Schüttelt man die oben rückständige ätherische Lösung, welche durch theilweise Verharzung roth gefärbt ist, mit eiskalter, stark verdünnter Natronlauge, um noch etwa vorhandene, saure Produkte zu entfernen und das überschüssige Benzoylchlorid zu zerstören, durch, so giebt dann diese alkalische Lösung beim Kochen mit Eisenoxydulsulfatlösung und Versetzen mit Eisenchlorid und nachherigem Ansäuern einen reichen Niederschlag von Berlinerblau, dessen Bildung von dem durch die Natronlauge zersetzten Cyanbenzoyl herrührt; denn schüttelt man nur mit Eiswasser, so erhält man die Reaction nicht, dieselbe kann also nicht durch etwa noch vorhanden gewesenes Cyannatrium hervorgerufen sein. Die ätherische Lösung, welche nach nochmaligem Waschen mit Eiswasser nunmehr nur noch neutrale Produkte enthalten sollte, wurde mit Chlorcalcium getrocknet und der fraktionirten Destillation im Vacuum unterworfen, um vielleicht eine Isolirung der neutralen Benzoylderivate des Acetonitrils zu erzielen, da aus dem Rückstand, welcher beim blossen Verdunsten des Aethers blieb, durch Krystallisation kein fassbares Produkt erhalten werden konnte. Aber auch dieses Bestreben scheiterte an der leichten Verharzung; allerdings konnte nunmehr aus dem entstandenen

Harze mit Alkalien eine erneute Menge Dibenzoylacetonitril neben Benzoesäure, welche mit Wasserdämpfen entfernt wurde, ausgezogen werden. Dieser Umstand deutete auf eine stattgefundene Zersetzung des Benzoates des Dibenzoylacetonitrils, welche zur Gewissheit wurde, als beim Schütteln obiger ätherischer Lösung mit wässriger Ammoniaklösung sich sofort ein in weissen Blättchen krystallisirender Körper abschied, welcher sich bei der Analyse als das Amid des Dibenzoylacetonitrils erwies, dessen Bildung unzweifelhaft nur durch Zersetzung des Tribenzoylacetonitrils hervorgerufen sein konnte, da, wie vergleichende Versuche zeigten, Dibenzoylacetonitril allein unter denselben Bedingungen mit Ammoniak nicht in dieser Weise, sondern lediglich unter Bildung seines Ammonsalzes reagirt. Somit war die weitergehende Benzoylirung des Dibenzoylacetonitrils erwiesen, wenn auch das Tribenzoylderivat nicht direct auf diesem Wege isolirt werden konnte; doch gelang es, dasselbe auf andere Weise rein darzustellen. Dadurch erklärt es sich aber auch, dass bei Anwendung der berechneten Menge Benzoylchlorid, wie oben festgestellt wurde, die Ausbeute an Dibenzoylacetonitril zurückgeht, weil eben dann in der Hauptsache Tribenzoylacetonitril gebildet wird.

Das fernerhin noch mögliche neutrale Dibenzoylacetonitril konnte weder aufgefunden noch sicher nachgewiesen werden. (Auch Nef konnte beim Benzoylessigester das entsprechende Derivat nicht isoliren.) Bisweilen aber schied sich beim Stehen der ätherischen Lösung ein in goldgelben Nadeln krystallisirender Körper aus, welcher auch analysirt werden konnte. Andere Produkte, welche gelegentlich noch isolirt wurden, reichten zu näherer Untersuchung leider nicht aus.

In Benzol an Stelle des Aethers ergiebt sich dasselbe Resultat, nur ist es insofern nicht so günstig, als die Natronsalze nicht so leicht zu trennen sind, man vielmehr das ganze Gemisch sofort mit Wasser aufnehmen muss, um dann aus dieser wässrigen Lösung die freien Säuren zu fällen. Bei beiden Lösungsmitteln wechselt die Ausbeute sehr mit der Concentration; sie ist besser, wenn man nur wenig Lösungsmittel anwendet, jedoch ist damit wieder der Nachtheil bedeutenderer Verharzung verbunden.

Infolge der grossen Vielseitigkeit dieser Reaction und der

dadurch bedingten schlechten Ausbeuten ist dieselbe als allgemeine Darstellungsmethode von Acylderivaten aliphatischer Nitrile unrationell, und es wurde deshalb auf Einführung anderer Säureradicale auf diesem Wege verzichtet und dafür nur die bei der vorliegenden Reaction in Betracht kommenden Benzoylderivate des Acetonitrils einer weiteren experimentellen Untersuchung unterzogen.

I. Ueber das Monobenzoylacetonitril = Cyanacetophenon.

$$\begin{matrix} C_6H_5CO \\ | \\ CH_2CN \end{matrix}.$$

Das Cyanacetophenon wurde zuerst von Haller[1]) aus Cyanbenzoylessigester, dann von E. v. Meyer[2]) aus Benzoacetodinitril, von Claisen[3]) und Stock aus dem Oxim des Benzoylaldhyds und schliesslich von Hantzsch und Obregia[4]) durch Umsetzung des Bromacetophenons mit Cyankalium dargestellt. Jedenfalls die bequemste und zugleich rationellste Gewinnungsweise ist die Umsetzung des leicht zugänglichen Benzoacetodinitrils mit mässig concentrirter Salzsäure, welche nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_5CNH \\ | \\ CH_2CN \end{matrix} + H_2O + HCl = \begin{matrix} C_6H_5CO \\ | \\ CH_2CN \end{matrix} + NH_4Cl$$

bei fast quantitativer Ausbeute verläuft. Man verfährt dabei am besten folgendermassen: Das möglichst fein zerriebene Dinitril wird mit wenig Wasser angerührt in einen verhältnissmässig grossen Scheidetrichter gebracht und mit einem Ueberschuss verdünnter Salzsäure tüchtig durchgeschüttelt. Nachdem man einige Minuten hat stehenlassen, giebt man noch so viel Wasser zu, dass eine Trennung in zwei Schichten möglich ist, wobei das nicht umgesetzte Dinitril zu Boden sinkt, während das Cyanacetophenon sich als Schaum auf dem Wasser sammelt. Ersteres wird abgelassen, nochmals fein zerrieben und abermals mit Salzsäure in der gleichen Weise be-

[1]) Bull. 48, 271.
[2]) Dies. Journ. [2] 39, 243.
[3]) Ber. 24, 133.
[4]) Ann. Chem. 266, 324.

handelt. Auf diesem Wege gelingt binnen kurzem die vollständige Umsetzung. Zur endgiltigen Reinigung wird das Cyanacetophenon in verdünnter Natronlauge gelöst, filtrirt und wieder mit Säuren gefällt und schliesslich nach sorgfältigem Trocknen aus Benzol mit Ligroin abgeschieden.

Das Cyanacetophenon ist in oben genannten Arbeiten bereits genügend charakterisirt worden. Nur über das Einwirkungsprodukt von Phenylhydrazin herrschte noch eine Unklarheit. Hantzsch[1]) und Obregia erhielten nämlich bei jener Reaction ein in gelben Nädelchen krystallisirendes Produkt vom Schmelzpunkte 134°—135°, während Burns[2]) bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Benzoacetodinitril, wobei er eigentlich denselben Körper wie Obregia hätte erhalten müssen, gelbe Krystallnadeln vom Schmelzpunkte 121° bekam. Obwohl Burns jener Widerspruch bekannt war, ist er nicht näher darauf eingegangen, sondern glaubte, dass Obregia einen anderen Körper in Händen gehabt hätte. Später sprach Walther[3]) gelegentlich seiner Untersuchung über das Isomere des Cyanacetonphenylhydrazons die Vermuthung aus, dass auch in diesem Falle die Verschiedenheit der Schmelzpunktsangaben auf die Existenz zweier Isomerer zurückzuführen sei. Hatte doch schon vorher E. v. Meyer[4]) der Meinung Ausdruck gegeben, dass das von Probst durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf p-Toluacetodinitril erhaltene Produkt wegen seiner Eigenschaften nicht mehr als wahres Phenylhydrazon anzusprechen sei; er nahm an, dass sich dasselbe in p-Tolylimidopyrazolon umgelagert habe. Diese Vermuthungen, so naheliegend sie Anfangs schienen, erwiesen sich aber als nur zum Theil richtig, wie die folgende Untersuchung zeigt.

Beide, Obregia sowohl als Burns, hatten sicher dasselbe Produkt in Händen, wie ich mich durch verschiedentliche Darstellung des Präparates nach den beiderseitigen Vorschriften überzeugte. Die Verschiedenheit der Schmelzpunktsangaben ist lediglich dadurch hervorgerufen, dass der in gelben Nadeln krystallisirende Körper durch Erwärmen, längeres Liegen an der Luft, öfteres Umkrystallisiren, namentlich aus stark ver-

---

[1]) A. a. O. S. 328.
[2]) Dies. Journ. [2] 47, 132. [3]) Das. 55, 139. [4]) Das. 52, 111.

dünntem Alkohol, partiell in ein Isomeres vom Schmelzpunkte 129,5° übergeht, welches aber aus Alkohol nicht mehr in gelben Nadeln, wie beide Autoren übereinstimmend hervorheben, sondern in weissen, rhombenförmigen Täfelchen krystallisirt, sich dadurch deutlich von dem ersteren unterscheidet und nicht mehr in denselben rückverwandelt werden kann. Für den gelben Körper aber ist weder 134°—135° noch 121° der richtige Schmelzpunkt; derselbe liegt vielmehr bedeutend höher bei 146°—147° (nach vorherigem Erweichen). Krystalle von diesem hohen Schmelzpunkte erhält man aber nur, wenn man die Ausscheidung derselben bei ihrer Bildung (nicht beim Umkrystallisiren!) durch Zugabe der genügenden Menge absoluten Alkohols, so dass die Ausscheidung erst nach einiger Zeit beginnt, an einem kühlen Orte, vor Erschütterungen geschützt möglichst langsam vor sich gehen lässt; oder indem man ein noch ziemlich reines Präparat aus Chloroform umkrystallisirt, da in letzterem das Isomere vom Schmelzpunkte 129,5° bedeutend leichter löslich ist. Da Burns nur eine Stickstoffbestimmung ausgeführt, Obregia aber überhaupt keinen Analysenbeleg angeführt hat, so wurden von beiden Präparaten (aus Cyanacetophenon sowohl als aus Benzoacetodinitril dargestellt) Analysen ausgeführt, und zwar wurde die Substanz nur lufttrocken angewandt, um dem etwaigen Einwurfe zu begegnen, die Schmelzpunktsverschiedenheit könne auf wechselnden Mengen Krystallalkohols beruhen.

Bei Analyse I wurde ein Präparat vom Schmelzpunkte 146° aus Benzoacetodinitril, bei Analyse II ein Präparat vom Schmelzpunkte 128° aus Cyanacetophenon dargestellt verwendet.

Die Analysen ergaben folgende Werthe:

1. 0,1553 Grm. gaben 0,0818 Grm. H_2O u. 0,4355 Grm. CO_2.
   0,1612 Grm. gaben 25,3 Ccm. N bei 13° u. 741 Mm.
2. 0,1896 Grm. gaben 0,0971 Grm. H_2O u. 0,5331 Grm. CO_2.
   0,1753 Grm. gaben 27,58 Ccm. N bei 14° u. 746 Mm.

	Berechnet für $C_{15}H_{13}N_3$:	Gefunden: 1.	2.
C	76,53	76,48	76,68 %
H	5,56	5,89	5,73 „
N	17,91	18,01	18,16 „.

In verschlossener Büchse halten sich die Krystallnadeln ziemlich lange, an der Luft aber verwittern sie bald, indem

sie oberflächlich in das Isomere übergehen; auf 100° im Trockenschrank erwärmt, zerfliessen sie nach einiger Zeit zu einem gelben, zähflüssigen Oel, welches nur schwer wieder erhärtet. In Wasser ist der Körper unlöslich, verhältnissmässig leicht wird er von heissem Aether, Benzol, Chloroform, Alkohol aufgenommen; schon in der Kälte ist er sehr leicht löslich in Aceton, aber unlöslich in Ligroin. Diesen Körper als wahres Phenylhydrazon, worauf schon seine gelbe Farbe deutet, durch Wiederabspalten des Phenylhydrazins mittels Säuren zu charakterisiren, ist nicht möglich, da er schon in Berührung mit Säuren bei gewöhnlicher Temperatur in das Isomere übergeht. Am besten gelingt die vollständige Umwandlung durch Lösen in Eisessig und Fällen mit Wasser, wobei er sich krystallinisch ausscheidet. Sehr schön lässt sich die Umwandlung auch beobachten beim Umkrystallisiren aus Chloroform. Lässt man nämlich die sich ausscheidenden Krystalle vom Schmelzpunkte 147° ruhig in der Mutterlauge stehen, so gehen dieselben nach einigen Stunden allmählich wieder in Lösung (unter schwacher Rothfärbung des Chloroforms); krystallisirt man nun nach dem Verdunsten des Lösungsmittels den Rückstand, so erhält man das Isomere vom Schmelzpunkte 129°, es tritt also vollständige Verwandlung ein. Durch Schmelzen allein wird hingegen nur eine theilweise Umwandlung erzielt. Erhitzt man aber wenige Grade über den Schmelzpunkt, so tritt plötzlich heftiges Aufwallen ein, und es findet vollständige Umlagerung statt, allerdings unter partieller (etwa 10%) Zersetzung, indem Ammoniak entweicht. Der Schmelzpunkt liegt scharf (das Isomere erweicht allmählich) bei 129,5°.

Analysen:

1. 0,1532 Grm. gaben 0,0780 Grm. H_2O u. 0,4283 Grm. CO_2.
2. 0,1100 Grm. gaben 0,0563 Grm. H_2O u. 0,3097 Grm. CO_2.
   0,1391 Grm. gaben 21,6 Ccm. N bei 13° u. 754 Mm.

	Berechnet für $C_{15}H_{13}N_3$:	Gefunden: 1.	2.
C	76,53	76,24	76,78 %
H	5,56	5,69	5,72 „
N	17,91	18,15 %	—.

Dieser Körper ist bedeutend leichter löslich in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform als sein Isomeres. Er krystallisirt

aus Alkohol in weissen, rhombenförmigen Blättchen, besonders schön aus Benzol in weissen, seideglänzenden Nadeln, welche an der Luft rasch verwittern, da sie ein Molekül Krystallbenzol enthalten:

0,6154 Grm. nahmen beim Trocknen 0,1490 Grm. ab.

	Berechnet auf 1 Mol. C_6H_6:	Gefunden:
	24,9	24,2 %.

Dieses Isomere ist im Gegensatz zu dem anderen eine schwache Base. Durch Einleiten von Salzsäure in seine ätherische Lösung fällt das salzsaure Salz, welches aber an der Luft nicht beständig ist, sondern Salzsäure abgiebt und schon durch wenig Wasser dissociirt wird. Löst man den Körper vom Schmelzpunkte 147° in absolutem Alkohol auf und giebt concentrirte Salzsäure zu, so scheidet sich nach einigem Schütteln jenes salzsaure Salz des Isomeren in schönen weissen Nadeln aus.

Die Base, im mehrfachen Gewichte concentrirter Salzsäure gelöst, giebt auf Zusatz eines Ueberschusses an Platinchloridlösung ein in grossen, prismatischen Nadeln krystallisirendes Platinsalz, welches sich leicht aus heisser concentrirter Salzsäure umkrystillisiren lässt und den Schmelzpunkt 191° (unter Zersetzung) zeigt.

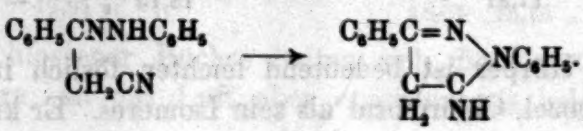
Platinbestimmung:

0,1905 Grm. gaben 0,0417 Grm. Pt.

	Berechnet für $[C_{15}H_{12}N_2HCl]_2PtCl_4$:	Berechnet:
Pt	22,15	21,89 %.

Es liegt nahe, in dem höher schmelzenden Körper (147°) das wahre Phenylhydrazon des Cyanacetophenons zu vermuthen, während das Isomere vom Schmelzpunkte 129,5° wegen seiner ausserordentlichen Beständigkeit, analog der von Burns festgestellten Umlagerung der entsprechenden Oxime in Imidoisoxazoline, als ein Pyrazolinderivat und zwar als 1.3-Diphenyl-5-imidopyrazolin anzusprechen wäre.

Die Umlagerung verliefe also graphisch dargestellt durch Wanderung eines Wasserstoffatomes folgendermassen:



Allerdings gelang es auch in diesem Falle, genau wie bei dem von Walther untersuchten 1-Phenyl-3-methyl-5-imidopyrazolin, selbst bei 160° im Druckrohr nicht, durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure die Imidogruppe durch Sauerstoff zu substituiren und zu dem schon bekannten 1.3-Diphenylpyrazolon zu gelangen. Um deshalb obige Vermuthungen noch anderweit näher zu prüfen, wurden die beiden Isomeren noch den folgenden, vergleichenden Versuchen unterworfen. Es wurde zunächst untersucht die

1. Einwirkung von Acetanhydrid auf die beiden Isomeren $C_{15}H_{13}N_3$.

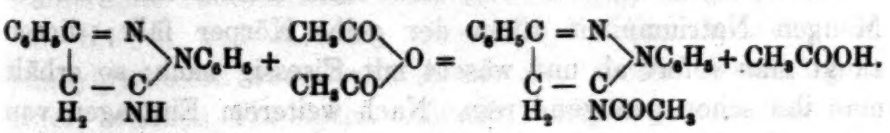
Beide Körper wurden mit überschüssigem Essigsäureanhydrid erwärmt. Nach vollständiger Lösung trat plötzliches Aufsieden ein. Nachdem noch kurze Zeit erhitzt war, wurde das Acetanhydrid auf dem Wasserbade mittels Alkohol verjagt, und es blieb eine glasige Masse zurück, welche in warmem Benzol gelöst beim Erkalten sich in schönen weissen Nädelchen absetzt, und welche bei beiden Versuchen denselben Schmelzp. 149° zeigten; beide Isomere liefern mithin dasselbe Produkt. Die Analyse ergab, dass nur ein Acetyl eingetreten war.

0,1480 Grm. gaben 0,0763 Grm. H_2O u. 0,4019 Grm. CO_2.
0,1600 Grm. gaben 21,7 Ccm. N bei 21° u. 761 Mm.

	Berechnet für $C_{17}H_{15}N_3O$:	Gefunden:
C	73,59	74,06 %
H	5,45	5,77 „
N	15,20	15,40 „.

Der Körper ist unlöslich in kaltem, schwer in heissem Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol und Benzol.

Der Vorgang wird durch die Gleichung ausgedrückt:



Das höher schmelzende Isomere wird zunächst durch Acetanhydrid genau wie durch Säuren in das tiefer schmelzende umgelagert, worauf dann erst beim Erwärmen Substitution erfolgt.

2. Einwirkung salpetriger Säure auf die beiden Isomeren $C_{15}H_{13}N_3$.

Auf den Körper vom Schmelzpunkte 147° wirkt salpetrige Säure in den indifferenten Lösungsmitteln Aether, Benzol, Alkohol und Chloroform erst nach längerer Zeit, dann aber unter Bildung harziger Produkte ein; löst man aber denselben in Eisessig, wodurch er, wie oben dargelegt, isomerisirt wird, und giebt Natriumnitrit zu, so scheidet sich, falls die Lösung nicht zu concentrirt war, bei heftigem Durchschütteln ein gelber Niederschlag aus. Saugt man diesen ab, so bleibt eine dunkelroth gefärbte Mutterlauge zurück, aus welcher mittels Wasser neben einem Reste des gelben ein rother Körper gefällt wird; war die Lösung zu concentrirt, so fällt dieser rothe Körper auch gleich zu Anfang mit dem gelben aus; eine Trennung der beiden ist auf zwei Wegen möglich, einmal durch ihre verschiedene Löslichkeit in Eisessig, in welchem der gelbe schwerer löslich ist, während andererseits beim Benzol die Verhältnisse gerade umgekehrt liegen; man wird also je nach dem Mengenverhältniss der beiden in einem Gemisch besser den einen oder den anderen Weg wählen. Im ganzen genommen entstehen meist von beiden Produkten gleiche Mengen; jedoch muss man jeden Ueberschuss an salpetriger Säure vermeiden, weil der rothe Körper durch dieselbe leicht in ein braunes Harz verwandelt wird. Schon Walther[1]) hatte bei der Nitrosirung des 1-Phenyl-3-methyl-5-imidopyrazolins das Fallen eines gelben Körpers neben dem rothen beobachtet, ersteren jedoch auf Grund des Schmelzpunktes für das Isonitrosoderivat des entsprechenden Pyrazolons gehalten. Zur Reindarstellung der beiden Produkte verfährt man am besten in der Weise, dass man die Concentration so wählt (etwa 1:20), dass beim Zusatz nur geringer Mengen Natriumnitrit allein der gelbe Körper fällt; diesen saugt man sofort ab und wäscht mit Eisessig nach; so erhält man ihn schon genügend rein. Nach weiterem Eintragen von wenig Natriumnitrit versetzt man, falls beim Schütteln nichts mehr fallen sollte, mit etwas Wasser und saugt wiederum den jetzt fallenden Niederschlag ab u. s. f. Durch dieses fractions-

[1]) Dies. Journ. [2] 55, 140.

weise Ausfällen erreicht man schon eine Trennung, indem man zuerst nur den gelben, zuletzt nur den roten erhält. Die Mittelfractionen löst man nochmals in Eisessig und lässt den gelben Körper auskrystallisiren, während man den rothen in der Lösung anreichert und schliesslich durch Fällen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Benzol rein gewinnt. Die Darstellung durch directes Einleiten freier salpetriger Säure empfiehlt sich nicht, weil man schwer einen Ueberschuss vermeiden kann, der aber, wie schon erwähnt, den rothen Körper verharzt. Beide Produkte entstehen zu gleicher Zeit; denn leitet man salpetrige Säure in die ätherische Lösung des Imidopyrazolins ein, so tritt sofort die für das rothe charakteristische grüne Farbe (es löst sich in Aether mit grüner Farbe) auf.

Die Analyse des rothen Körpers ergab folgende Werthe:

1. 0,1083 Grm. gaben 20,7 Ccm. N bei 20° u. 755 Mm.
2. 0,1325 Grm. gaben 24,4 Ccm. N bei 12° u. 755 Mm.
   0,1385 Grm. gaben 0,0566 Grm. H_2O u. 0,3465 Grm. CO_2.

	Berechnet für $C_{15}H_{12}N_4O$:	Gefunden: 1.	2.
C	68,18	68,23 %	—
H	4,54	4,57 „	—
N	21,21	21,63	21,60 %.

Er löst sich leicht in Aether, Pyridin, Essigester, schwieriger in heissem Benzol mit grüner, in Eisessig mit rother Farbe. Am besten krystallisirt er aus Benzol in dunkelrothen, glänzenden Prismen; er schmilzt bei 207° unter Grünfärbung, welche beim Erkalten wieder in Roth zurückgeht; er ist sehr schwer löslich in Alkalilauge, leichter in concentrirter Salzsäure, woraus er durch kohlensaure Alkalien wieder gefällt wird. Kocht man ihn hingegen längere Zeit am Rückflusskühler mit concentrirter Salzsäure, so geht er in das schon von Knorr und Klotz[1]) dargestellte 4-Isonitroso-1.3-diphenylpyrazolon über, welches bei 200° unter Zersetzung zu einer braunen Flüssigkeit schmilzt. Wegen seiner charakteristischen Eigenschaften kann dieser Körper als das wahre Nitrosoprodukt des Imidopyrazolins betrachtet werden. Allerdings giebt er die Liebermann'sche Reaction nicht.

[1]) Ber. 20, 2547.

Der gelbe Körper ist leicht löslich in Aether, Benzol, Alkohol und heissem Eisessig, aus welchem er in kanariengelben Nadeln krystallisirt, welche scharf bei 217° schmelzen. In concentrirter Schwefelsäure gelöst, fällt er beim Zusatz von Wasser unverändert wieder aus. In ätzenden Alkalien ist er auch beim Erwärmen unlöslich.

Bei der Analyse wurden folgende Resultate erhalten.

0,1443 Grm. gaben 0,0658 Grm. H_2O u. 0,3977 Grm. CO_2.
1. 0,1630 Grm. gaben 28,8 Ccm. N bei 19° u. 764 Mm.
2. 0,1488 Grm. gaben 26,5 Ccm. N bei 20° u. 755 Mm.

	Berechnet für $C_{30}H_{23}N_7$:	Gefunden: 1.	2.
C	74,85	75,17 %	—
H	4,78	5,10 „	—
N	20,37	20,25	20,21 %.

Diese Werthe führen auf die summarische Formel $C_{30}H_{23}N_7$, so dass also 2 Mol. Imidopyrazolin mit 1 Mol. salpetriger Säure reagirt hätten nach der Gleichung:

$$2C_{15}H_{13}N_3 + HNO_2 = C_{30}H_{23}N_7 + 2H_2O.$$

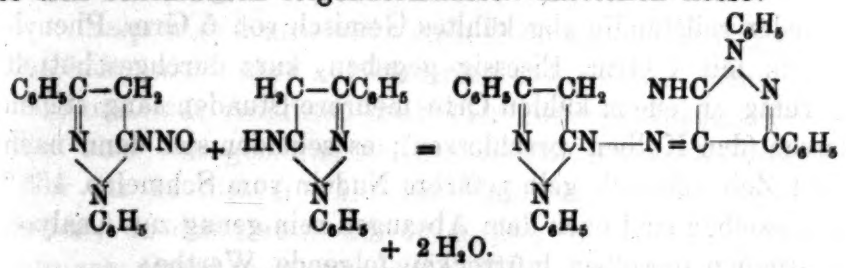
Auf dasselbe Ergebniss führen auch die Molekulargewichtsbestimmungen, welche nach der Beckmann'schen Siedepunktsmethode mit Benzol als Lösungsmittel ausgeführt wurden; dieselben lieferten beistehende Zahlenwerthe.

	Lösungsm.:	angew. Subst.:	Siedep. Erh.:	Ber. Mol.-Gew.:
1.	11,26 Grm.	0,2518 Grm.	0,120°	497
2.	11,26 „	0,3863 „	0,190°	482
3.	12,01 „	0,3910 „	0,183°	475.

Berechnetes Mol.-Gew. für $C_{30}H_{23}N_7$:
$m = 481.$

Man könnte daran denken, dass vielleicht hier ein ähnlicher Process wie bei der Bildung der Diazoamidoverbindungen stattfinde, da dieselben auch gerade in essigsaurer Lösung so sehr leicht entstehen; dagegen spricht aber die ausserordentliche Beständigkeit dieses Körpers, denn er wird von conc. Schwefelsäure, auch durch concentrirte Salzsäure selbst im Druckrohr bei 160° nicht verändert. Ausserdem wäre man genöthigt, in diesem Falle die Annahme einer tautomeren Reaction zu machen, da die Eigenschaften des rothen Körpers nicht gerade auf ein Derivat einer Amidoverbindung hindeuten.

Andererseits spricht die Unempfindlichkeit gegen salpetrige Säure wider die Annahme einer Umlagerung in eine den Amidoazoverbindungen ähnlich constituirte Form, an welche man bei dem schwach basischen Charakter der Verbindung denken könnte. Auch müsste man ebenfalls die Amidoform des Pyrazolons an Stelle der Imidoform annehmen, wogegen aber oben genannte Umstände sprechen. Am besten liesse es sich vielleicht so erklären, dass ein zunächst gebildetes Molekül der rothen Verbindung mit einem von salpetriger Säure noch nicht angegriffenen Molekül unter Wasseraustritt sich condensire, indem der Sauerstoff der Nitrosogruppe mit der doch sonst in Pyrazolonen so reactiven Methylengruppe reagirt, wie es sich schematisch folgendermaassen darstellen liesse:



Jedoch kann das nur eine Vermuthung sein, da in dieser Richtung unternommene Condensationsversuche nicht zu diesem Ziele führten; auch liess sich mit Essigsäureanhydrid kein Acetylderivat erhalten. Indessen ist das Zusammentreten zweier Ringe mittelst eines Bindegliedes in der Reihe der Pyrazolone nichts Ungewöhnliches mehr.

Um zu sehen, ob die beim Cyanacetophenonphenylhydrazon beobachteten Erscheinungen grössere Allgemeinheit besitzen, wurde das noch wenig untersuchte, von Probst dargestellte p-Toluacetodinitril, bez. das Mono-p-toluylacetonitril ins Bereich dieser Untersuchung gezogen. Lagen doch gerade hier beim Phenylhydrazon und Oxim widersprechende Mittheilungen vor, welche mit den Resultaten, welche ich beim Cyanacetophenon erhalten hatte, nicht übereinstimmten; denn durch Einwirkung von Phenylhydrazin sollte nur das Imidopyrazolin-Umlagerungsproduktge bildet werden[1]) (beim Cyanacetophenon war gerade nur das wahre Phenylhydrazou bekannt gewesen), und während das Oxim des Cyanacetophenons sich sofort in

[1]) Dies. Journ. [2] 52, 111.

das Isomere umlagert[1]), sollte im Gegensatze dazu beim p-Toluylacetonitril das Verhältniss umgekehrt sein, und nur das wahre Oxim[2]) gebildet werden und nicht in das entsprechende Imidoisoxazolin überzuführen sein. Wie die folgende Untersuchung zeigt, konnten auch hier vollkommen analoge Verhältnisse constatirt werden. Die Versuche wurden in ganz derselben Weise wie beim Cyanacetophenon vorgenommen und zwar zunächst nochmals studirt die

Einwirkung von Phenylhydrazin auf p-Toluylacetonitril, bez. p-Toluacetodinitril.

5 Grm. Dinitril (nach der Vorschrift von Probst[3]) dargestellt) wurden in 65 Grm. absolutem Alkohol gelöst und dazu ein wieder vollständig abgekühltes Gemisch von 5 Grm. Phenylhydrazin mit 4 Grm. Eisessig gegeben, kurz durchgeschüttelt und ruhig an einem kühlen Orte mehrere Stunden lang stehen gelassen (den Kolben verschlossen); es scheiden sich dann nach einiger Zeit schwach gelb gefärbte Nadeln vom Schmelzp. 153° aus; dieselben sind nach dem Absaugen rein genug zur Analyse, und ergaben dieselben lufttrocken folgende Werthe:

0,1334 Grm. gaben 0,3788 Grm. CO_2 u. 0,0695 Grm. H_2O.
0,0908 Grm. gaben 13,1 Ccm. N bei 11° u. 756 Mm.

	Berechnet für $C_{16}H_{15}N_3$:	Gefunden:
C	77,11	77,44 %
H	6,02	5,83 „
N	16,87	17,01 „.

Dieses Phenylhydrazon zeigt fast dieselben Lösungsverhältnisse wie das schon beschriebene homologe Phenylderivat und ist demselben auch sonst in allen Stücken ähnlich, nur noch etwas unbeständiger als jenes und deshalb wahrscheinlich von Probst nicht erhalten worden, denn schon durch längeres Kochen in verdünntem Alkohol (man filtrirt die beim Erkalten sich etwa noch ausscheidenden Nadeln ab und versetzt dann mit Wasser), durch Lösen in Eisessig oder Erhitzen über den Schmelzpunkt wird das Phenylhydrazon umgelagert in das schon von Probst beschriebene Isomere vom Schmelzp. 169°, welches aber aus verdünntem Alkohol nicht mehr in Nadeln,

[1]) Dies. Journ. [2] 47, 125. [2]) Das. 52, 110. [3]) Das. S. 110.

sondern in glänzenden Blättchen krystallisirt; dasselbe war von ihm wegen seiner grossen Beständigkeit als ein Amidopyrazol betrachtet worden; es giebt ein unbeständiges salzsaures Salz, ein gelbes Platinsalz, ein Acetylderivat mit Essigsäureanhydrid, genau wie das homologe Phenylderivat. Da der Schmelzpunkt in diesem Falle aber bei der Isomerisation in die Höhe geht, so fallen auch hier jene ausserordentlichen Schmelzpunktsschwankungen, wie sie beim Cyanacetophenonphenylhydrazon beobachtet wurden, weg.

Einwirkung salpetriger Säure auf 1-Phenyl-3-p-tolyl-5-imidopyrazolin.

Salpetrige Säure wirkt auch hier nur auf das Umlagerungsprodukt, nicht aber auf das zunächst erhaltene Phenylhydrazon ein, und zwar resultiren auch hier zwei verschiedene Produkte, das eine von gelbbrauner, das andere von hochrother Farbe. Nur ist in diesem Falle die Trennung der beiden nicht so leicht, da das erstere nur in geringerer Menge entsteht. Im übrigen wurde ganz entsprechend wie oben verfahren.

Der rothe Körper zeigt fast dieselben Lösungsverhältnisse wie der homologe, schmilzt auch unter denselben Erscheinungen bei 232°. Die Analyse lieferte folgendes Resultat:

0,0869 Grm. gaben 0,2208 Grm. CO_2 u. 0,0405 Grm. H_2O.
0,0937 Grm. gaben 16,2 Ccm. N bei 12,5° u. 752 Mm.

	Berechnet für $C_{16}H_{14}N_4O$:	Gefunden:
C	69,06	69,29 %
H	5,04	5,22 „
N	20,15	20,21 „.

Der gelbe Körper schmilzt bei 212°, ist leicht löslich in Aether, Essigester, Alkohol, heissem Benzol und Eisessig und zeigt ebenso grosse Beständigkeit wie der homologe.

Analyse.
0,1307 Grm. gaben 0,0619 Grm. H_2O u. 0,3635 Grm. CO_2.
0,1606 Grm. gaben 26,6 Ccm. N bei 12,5° u. 759 Mm.

	Berechnet für $C_{32}H_{27}N_7$:	Gefunden:
C	75,44	75,83 %
H	5,31	5,30 „
N	19,25	19,51 „.

Dieses Ergebniss führt auch hier zu dem Schlusse, dass 2 Mol. des Imidopyrazolins mit 1 Mol. salpetriger Säure unter Wasseraustritt reagirt haben.

Hatten somit die Phenylhydrazone der beiden Dinitrile ein vollkommen übereinstimmendes Verhalten gezeigt, so wäre es höchst merkwürdig gewesen, wenn bei den entsprechenden Oximen so grundverschiedene Verhältnisse vorlägen, wie bisher immer betont worden war.[1]) Burns[2]) hatte in Uebereinstimmung mit Obregia[3]) festgestellt, dass das Cyanacetophenonoxim nur in Form seines Umlagerungsproduktes, des Phenylisoxazolonimids beständig sei, während Probst bei der Untersuchung des Oxims von p-Toluacetodinitril, weil sich dasselbe durch Salzsäure spalten liess, zu dem Schlusse kam, dass dasselbe als wahres Oxim betrachtet werden müsse, und dass es sich nicht in ein Imidoisoxazolinderivat umlagern liesse. Es wurden deshalb auf Grund der Erfahrungen, welche bei den Phenylhydrazonen gemacht worden waren, die einschlägigen Verhältnisse nochmals einer Prüfung unterzogen.

Die zunächst gehegte Vermuthung, es würde der Widerspruch der bisherigen Mittheilungen auch hier sich durch den Nachweis zweier Isomerer heben lassen, war allerdings verfehlt. Dafür liess sich aber trotzdem vollkommene Analogie zwischen den beiden homologen Körpern nachweisen, und der Widerspruch lediglich auf unvollständige Beobachtung zurückführen.

Einwirkung von Hydroxylamin auf p-Toluacetodinitril, bez. p-Toluylacetonitril.

Bei der Darstellung des Oxims wurde mit der grössten Sorgfalt verfahren, da dasselbe, nach dem Verhalten des Phenylhydrazons zu schliessen, eventuell sehr unbeständig sein konnte. Es wurden 1,5 Grm. Dinitril in 20 Grm. absolutem Alkohol gelöst und dazu eine Lösung von 1,5 Grm. salzsaurem Hydroxylamin gegeben und über Nacht stehen gelassen; aber es schied sich derselbe Körper vom Schmelzp. 151° aus, der ebenfalls entsteht, wenn man die Lösung concentrirter hält,

---

[1]) Dies. Journ. [2] 52, 117.
[2]) Das. 47, 125.
[3]) Ann. Chem. 266, 331.

dafür aber unter Erhitzen arbeitet. Beim Zusatz der möglichst concentrirten Lösung von salzsaurem Hydroxylamin zu der heissen alkoholischen Lösung des Dinitrils tritt plötzlich heftiges Aufwallen ein, worauf sich dann die Krystalle schon nach kurzer Zeit beim Erkalten in genügend reinem Zustande als derbe Prismen abscheiden. Dieses so erhaltene Produkt war in allen seinen Eigenschaften identisch mit dem von Probst beschriebenen Oxim. Auch durch Behandeln mit Eisessig, bez. Salzsäure oder durch Erhitzen über den Schmelzpunkt konnte kein isomeres Produkt erhalten werden. Probst hatte allerdings durch Behandeln mit Salzsäure nur die Rückbildung des p-Toluylacetonitrils unter Regeneration von salzsaurem Hydroxylamin constatiren können. Auch ich war in der Lage, unter den gleichen Bedingungen diese Aufspaltung feststellen zu können, aber niemals als alleinige Reaction, sondern stets war es möglich, in der wässrigen Lauge Ammoniak nachzuweisen, welcher Umstand auf die Abspaltung einer stickstoffhaltigen Gruppe aus dem Oxim hindeutete. Fast nur in dieser letztgenannten Richtung geht die Reaction vor sich, wenn man das feingepulverte Oxim in siedende concentrirte Salzsäure einträgt; filtrirt man das wenig Ungelöste ab und dampft schnell auf einem stark siedenden Wasserbade ein, so bleibt nach dem Auslaugen mit kaltem Wasser ein Rückstand, der sich leicht aus verdünntem Alkohol in schwach röthlich gefärbten Blättchen krystallisiren lässt und dann bei 134°—135° unter Zersetzung schmilzt.

Die Analyse ergab:

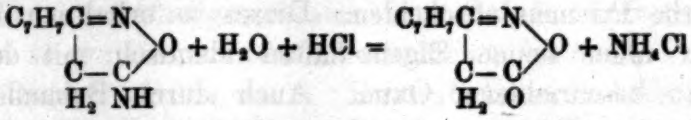
0,1670 Grm. gaben 0,0748 Grm. H_2O u. 0,4200 Grm. CO_2.
0,0872 Grm. gaben 6,2 Ccm. N bei 11,5° u. 740 Mm.

	Berechnet für $C_{10}H_9NO_2$:	Gefunden:
C	68,57	68,59 %
H	5,14	5,01 „
N	7,98	8,21 „.

Dieses Resultat zeigt aber, dass eine Imidogruppe durch Sauerstoff ersetzt ist.

Der entstandene Körper ist gegen längeres Kochen mit concentrirter Salzsäure unbeständig; es entsteht ein stechend riechendes Oel; er ist eine echte Säure, löst sich in Alkalien und wird durch Kohlensäure nicht wieder gefällt. Seine alko-

holische Lösung mit einem Tropfen Eisenchloridlösung versetzt, giebt eine braunschwarze Färbung, welche auf Zusatz von wenig Salzsäure in Hellgelb umschlägt. Alle diese Eigenschaften charakterisiren den Körper als ein Isoxazolonderivat, welches nur nach der Gleichung:



aus dem entsprechenden Imidoisoxazolin entstanden sein kann. In Wasser ist das γ-p-Tolylisoxazolon selbst bei Siedehitze nicht merklich löslich.

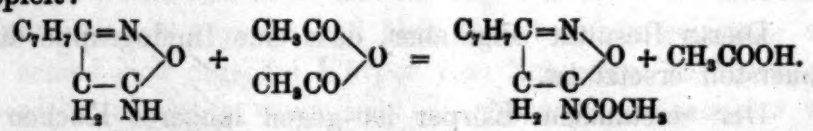
Auch das übrige Verhalten des von Probst bestimmt als Cyanmethyl-p-tolylketoxim angesprochenen Körpers zeigt vollkommene Analogie mit dem von Burns aus Benzoacetodinitril gewonnenen γ-Phenylimidoisoxazolin; beim Einleiten von Salzsäure in die ätherische Lösung fällt das salzsaure Salz, beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid entsteht ein Acetylderivat. Zur Darstellung des letzteren wurde das „Oxim" in überschüssigem Acetanhydrid gelöst; bei schwachem Erwärmen trat plötzliches Aufsieden ein, und die Reaction war nach nochmaligem kurzen Erwärmen beendet. Nach dem Verjagen des Anhydrids auf dem Wasserbade durch Zersetzung mit Alkohol wurde der Rückstand aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und zeigte den Schmelzp. 191°.

Die Analyse liess folgende Werthe berechnen:

0,1194 Grm. gaben 0,2931 Grm. CO_2 u. 0,0567 H_2O.
0,0985 Grm. gaben 11,1 Ccm. N bei 13° u. 756 Mm.

	Berechnet für $C_{12}H_{12}N_2O_2$:	Gefunden:
C	66,67	66,95 %
H	5,55	5,32 „
N	12,96	13,21 „.

Der Vorgang hat sich also nach folgender Gleichung abgespielt:



Dieses Acetylderivat ist leicht löslich in heissem Alkohol, Benzol und Aether, nur schwer wird es von heissem Wasser aufgenommen.

Wegen der theilweisen Aufspaltung in Hydroxylamin und Keton allein kann unmöglich das Oxim von Probst als wahres Oxim bezeichnet werden; übrigens ist dieselbe Art der Spaltung auch von Hantzsch und Obregia[1]) beim entsprechenden Phenylimidoisoxazolin beobachtet worden. Es stehen aber mit der Auffassung als Oxim alle übrigen Eigenschaften nicht im Einklange. So reagirt es ausserdem mit salpetriger Säure unter Bildung einer Nitrosoverbindung[2]), welche in den organischen Lösungsmitteln mit grüner Farbe löslich ist, genau wie das entsprechende Nitrosimidopyrazolin. Zudem sind leichte Ringspaltungen in der Reihe der Isoxazolone nichts Ungewöhnliches. Es muss also jener Körper vom Schmelzp. 151° als das Umlagerungsprodukt des Oxims als γ-p-Tolylimidoisoxazolin betrachtet werden.

3. Einwirkung von Diphenylhydrazin auf Cyanacetophenon.

War der Schluss, dass durch Einwirkung von Säuren, bezw. durch Schmelzen das Phenylhydrazon des Cyanacetophenons in ein Pyrazolinderivat übergehe, richtig, so sollte beim Diphenylhydrazon desselben Ketons eine Umlagerung in demselben Sinne nicht möglich sein, bezw. nicht so leicht von statten gehen, da hier das leicht bewegliche Wasserstoffatom durch das Radical Phenyl ersetzt ist.

Das Diphenylhydrazin wurde nach der Vorschrift von E. Fischer dargestellt und mit einer alkoholischen Lösung von Cyanacetophenon 1 Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt. Die beim Erkalten ausgeschiedenen Krystalle erwiesen sich nach der Analyse als das gesuchte Diphenylhydrazon.

0,1400 Grm. gaben 0,0685 Grm. H_2O u. 0,4182 Grm. CO_2.
0,1265 Grm. gaben 15,3 Ccm. N bei 23° u. 754 Mm.

	Berechnet für $C_{21}H_{17}N_3$:	Gefunden:
C	81,03	81,46 %
H	5,46	5,48 „
N	13,51	13,53 „.

[1]) Ann. Chem. 266, 331.

[2]) Leider konnte dieser Körper wegen seiner grossen Unbeständigkeit nicht analysirt werden.

Am besten krystallisirt es aus verdünntem Alkohol in starken, nur wenig gelb gefärbten Prismen vom Schmelzpunkt 148°. Weder durch Schmelzen, noch durch Lösen in Eisessig und Fällen mit Wasser konnte der Schmelzpunkt verändert, also keine Umlagerung in ein Isomeres beobachtet werden.

4. Einwirkung von Hydrazinsulfat auf Cyanacetophenon.

Bisher[1]) war es nicht gelungen, mit Hydrazinsulfat eine Einwirkung auf Cyanacetophenon zu erzielen. Da es aber in Folge der bisher erhaltenen Resultate interessant war, dieselben kennen zu lernen, zumal E. v. Meyer[2]) bei der Einwirkung von Hydrazinsulfat auf Diacetonitril unerwarteter Weise drei verschiedene Isomere erhalten hatte, wurden die Versuche nochmals aufgenommen. Es wurde Cyanacetophenon (bezw. Benzoacetodinitril) mit einer ammoniakalischen Lösung von Hydrazinsulfat einige Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt. Nach dem Erkalten hatte der Kolben sich mit weissen Krystallen gefüllt, welche, aus Essigäther mit Ligroin abgeschieden bei 125° schmolzen.

Die Analyse ergab:

0,1439 Grm. gaben 0,0739 Grm. H_2O u. 0,3596 Grm. CO_2.
0,1428 Grm. gaben 33,5 Ccm. N bei 18° u. 751 Mm.

	Berechnet für $C_9H_9N_3$:	Gefunden:
C	67,92	68,15 %
H	5,66	5,74 „
N	26,41	26,69 „.

Dieser Körper reducirt ammoniakalische Silberlösung nicht; er hat entschieden basischen Charakter; Salzsäure, in seine ätherische Lösung geleitet, fällt das salzsaure Salz in kleinen Nädelchen aus; in concentrirter Salzsäure gelöst und mit überschüssiger Platinchloridlösung versetzt, giebt er ein in grossen, gelben Prismen krystallisirendes Platinsalz (schmilzt bei 225° unter Zersetzung).

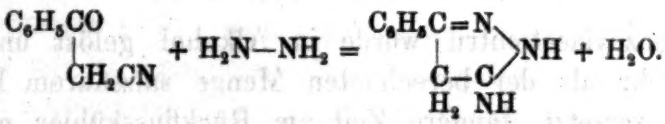
Platinbestimmung:

0,4008 Grm. gaben 0,1057 Grm. Pt.

	Berechnet für $[C_9H_9N_3HCl]_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	26,7	26,4 %.

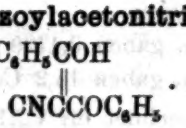
[1]) Dies Journ. [2] 52, 108. [2]) Das. S. 96.

Mit salpetriger Säure erhält man genau wie bei den Imidopyrazolinen ein gelbes und ein rothes Derivat, welches sich in den organischen Solventien mit der charakteristischen grünen Farbe löst. Wegen der verhältnissmässig schweren Zugänglichkeit aber wurden dieselben nicht näher untersucht. Auf Grund erwähnter Eigenschaften aber kann man mit einiger Sicherheit schliessen, dass die Einwirkung von Hydrazin auf Cyanacetophenon analog der von Phenylhydrazin unter Bildung eines Imidopyrazolinderivates stattgefunden hat, wie es folgende Gleichung ausdrückt:



Dieser Körper wäre zu bezeichnen als 3-Phenyl-5-imidopyrazolin.

II. Ueber das Dibenzoylacetonitril,

$(C_6H_5CO)_2CHCN$ oder  .

Dibenzoylacetonitril ist, wie schon E. v. Meyer[1]) zeigte, eine starke Säure; es ist löslich in Alkalien und Alkalicarbonaten und wird aus diesen Lösungen durch Kohlensäure nicht gefällt. Die Salze sind leicht in fester Form zu isoliren, die Schwermetallsalze sind fast unlöslich in Wasser und deshalb leicht durch doppelte Umsetzung aus dem Ammonsalz zu gewinnen; das Silbersalz ist schon beschrieben. Das Kupfersalz fällt beim Versetzen der alkoholischen Lösung der Säure mit einer Lösung von Kupferacetat als bläulich-grüner Niederschlag, dessen krystallinische Structur unter dem Mikroskop deutlich zu erkennen ist. Dibenzoylacetonitril giebt mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung eine blutrothe Färbung.

Nach der Schotten-Baumann'schen Reaction oder auch in ätherischer Lösung unter dem Einflusse von Natrium ist es leicht aus Cyanacetophenon und Benzoylchlorid zu gewinnen. Das Claisen'sche[2]) Carbonatverfahren lieferte in diesem Falle keine befriedigende Ausbeute.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 42, 268.

[2]) Ann. Chem. 291, 61.

Durch verdünnte Schwefelsäure wird Dibenzoylacetonitril zersetzt in Ammoniak, Kohlensäure, Benzoesäure und Acetophenon; gegen Alkalien hingegen ist es sogar in alkoholischer Lösung beim Kochen beständig und wird erst beim Erhitzen unter Druck auf ca. 200° in Ammoniak, Benzoesäure und Essigsäure gespalten:

$$(C_6H_5CO)_2CHCN + 4H_2O = NH_3 + 2C_6H_5COOH + CH_3COOH.$$

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Dibenzoylacetonitril.

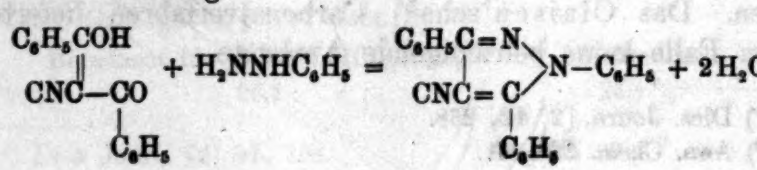
Dibenzoylacetonitril wurde in Alkohol gelöst und, mit etwas mehr als der berechneten Menge salzsaurem Phenylhydrazin versetzt, längere Zeit am Rückflusskühler gekocht. Beim Erkalten schieden sich weisse Krystallnadeln aus, die nochmals aus Alkohol umkrystallisirt bei 189° schmolzen.

Analyse:

0,1568 Grm. gaben 0,4729 Grm. CO_2 u. 0,0664 Grm. H_2O.
0,1346 Grm. gaben 15,2 Ccm. N bei 11° u. 754 Mm.

	Berechnet für $C_{22}H_{15}N_3$:	Gefunden:
C	82,20	82,25 %
H	4,68	4,74 „
N	13,12	13,36 „.

Der Körper ist löslich in heissem Alkohol, Benzol, Chloroform, unlöslich hingegen in Kalilauge und selbst heisser Salzsäure, durch welche er auch unter Druck bei 160° nicht zersetzt wird. Aeusserst beständig ist er auch gegen concentrirte Schwefelsäure, in welcher er sich löst, aber sogar nach Erwärmen beim Zusatz von Wasser unverändert wieder ausscheidet. Die Analyse hatte ergeben, dass ein Molekül Dibenzoylacetonitril mit einem Molekül Phenylhydrazin unter Austritt von zwei Molekülen Wasser reagirt hatte. Die ausserordentliche Beständigkeit des Körpers, vor allem gegen Säuren, liess vermuthen, dass ein Pyrazolderivat gebildet sei nach der Gleichung:



Der Körper gab denn auch wie alle N-substituirten Phenylpyrazole mit Natrium und Alkohol reducirt auf Zufügen von Salzsäure und Eisenchlorid in ausgezeichneter Weis die Knorr'sche Pyrazolinreaktion.[1]) Er ist demnach sicher als 1.3.5-Triphenyl-4-cyanpyrazol zu betrachten. Ein Platinsalz konnte nicht erhalten werden.

Verseifung des Triphenylcyanpyrazols.

Mit alkoholischer Kalilauge nur am Rückflusskühler gekocht, ist das Triphenylcyanpyrazol schwer zu verseifen. Im Druckrohr auf 160° erhitzt, gelingt es vollständig, und zwar resultirte ein in Ammoniak lösliches Produkt; es wurde deshalb die alkoholische Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, mit wässrigem Ammoniak wieder aufgenommen und nach dem Filtriren mit verdünnter Schwefelsäure gefällt. Aus Alkohol umkrystallisirt, wurde das Produkt in kleinen, asbestartig verfilzten, weissen Nädelchen erhalten und zeigte den Schmelzpunkt 238°; in Wasser ist der Körper unlöslich. Die Verbrennung gab folgendes Resultat:

0,1006 Grm. gaben 0,0457 Grm. H_2O u. 0,2875 Grm. CO_2.

	Berechnet für $C_{22}H_{16}N_2O_2$:	Gefunden:
C	77,65	77,94 %
H	4,71	5,08 „ .

Dieses Ergebniss liess erkennen, dass die Cyangruppe zur Carboxylgruppe verseift worden war, mithin die 1.3.5-Triphenyl-4-pyrazolcarbonsäure vorliegen musste. Diese Säure giebt wenig charakteristische Salze; das nur in geringem Grade lichtempfindliche Silbersalz scheidet sich beim Versetzen der ammoniakalischen Lösung der Säure mit überschüssigem Silbernitrat und nachheriger Neutralisation mit verdünnter Salpetersäure als feinpulveriger Niederschlag aus.

Die Verseifung auf der Zwischenstufe des Säureamides festzuhalten, gelang nicht.

Erst nach längerem Sieden am Rückflusskühler wird die Carboxylgruppe der Säure abgespalten, und man erhält das schon von Knorr und Laubmann[2]) dargestellte 1.3.5-Triphenylpyrazol, welches am Schmelzpunkt 138° erkannt wurde.

[1]) Ber. 26, 101. [2]) Das. 21, 1206.

In diesem Befunde liegt eine neue Bestätigung der Claisen'schen Regel[1]), dass bei den Pyrazolen Carboxylgruppen in der 4-Stellung am festesten sitzen.

Versuche, durch Erhitzen der alkoholischen Lösung (bezw. alkalischen Lösung) des Dibenzoylacetonitrils mit salzsaurem Hydroxylamin die entsprechenden Isoxazolderivate zu erhalten, waren bisher ergebnisslos.

Einwirkung von Jodmethyl auf das Silbersalz des Dibenzoylacetonitrils.

Diese Umsetzung hatte schon E. v. Meyer[2]) versucht und dabei ein Produkt vom Schmelzpunkte 213° erhalten, welches sich als identisch mit dem weiter unten zu beschreibenden Amid des Dibenzoylacetonitrils erwies und erst durch Behandeln mit wässriger Ammoniaklösung, um nebenher entstandenes Dibenzoylacetonitril zu entfernen, nachträglich aus dem gesuchten Methyläther entstanden war.

Das Silbersalz wurde mit überschüssigem Jodmethyl mehrere Stunden lang im Druckrohr auf 100° erwärmt. Nach dem Verdunsten des Jodmethyls und des zum Auswaschen des gebildeten Jodsilbers benutzten wasserfreien Aethers blieb ein schwach gelb gefärbter Rückstand, der in Benzol, Alkohol, Aether leicht löslich ist, von Ligroin aber fast gar nicht aufgenommen und deshalb am besten in heissem Benzol gelöst durch Zusatz von Ligroin gefällt wird. Die auf diesem Wege erhaltenen schwach gelb gefärbten Nädelchen schmolzen bei 117°—118° und ergaben analysirt:

0,1348 Grm. gaben 0,3815 Grm. CO_2 u. 0,0600 Grm. H_2O.
0,1250 Grm. gaben 6,2 Ccm. N bei 15,5° u. 748 Mm.

	Berechnet für $C_{17}H_{13}NO_2$:	Gefunden:
C	77,57	77,20 %
H	4,94	4,97 „
N	5,32	5,69 „.

Der Körper reagirt vollkommen neutral und ist gegen Wasser sehr empfindlich, indem er in Dibenzoylacetonitril und Methylalkohol zerfällt. Mit Ammoniak, Anilin und Phenyl-

[1]) Ann. Chem. 278, 273.
[2]) A. a. O. S. 269.

hydrazin reagirt er wie das sofort näher zu beschreibende Tribenzoylacetonitril. Es liegt also sicher der gesuchte Methyläther von der Formel:

$$\begin{matrix} C_6H_5COCH_3 \\ \| \\ CNCCOC_6H_5 \end{matrix}$$ vor.

III. Ueber das Tribenzoylacetonitril,

$(C_6H_5CO)_3CCN$ oder $\begin{matrix} C_6H_5COCOC_6H_5 \\ \| \\ CNCCOC_6H_5 \end{matrix}$.

Kocht man das Silbersalz des Dibenzoylacetonitrils, in wenig Aether suspendirt, mit etwas mehr als der berechneten Menge Benzoylchlorid längere Zeit am Rückflusskühler auf dem Wasserbade und filtrirt dann das entstandene Chlorsilber ab, so erhält man nach dem Verdampfen des Aethers und Abdestilliren des überschüssigen Benzoylchlorids im Vacuum einen Rückstand, der aus Benzol und etwas Ligroin in derben, weissen Krystallen sich abscheidet, welche bei 138° schmelzen.

Analyse.

0,1323 Grm. gaben 0,0508 Grm. H_2O u. 0,3785 Grm. CO_2.
0,1428 Grm. gaben 5,3 Ccm. N bei 14° u. 751 Mm.

	Berechnet für $C_{23}H_{15}NO_3$:	Gefunden:
C	78,19	78,03 %
H	4,24	4,29 „
N	3,97	4,29 „.

Der Körper ist äusserst unbeständig gegen Alkalien; er wird schon durch verdünnte Lösungen, falls dieselben nicht mit Eis gekühlt sind, sofort in Dibenzoylacetonitril und Benzoesäure gespalten. In Folge dieser grossen Empfindlichkeit war es nicht möglich, ihn aus dem ursprünglichen Reaktionsgemisch zu isoliren. Doch gelang es, seine Existenz in demselben sicher nachzuweisen durch folgende Umsetzung:

Einwirkung von Ammoniak auf Tribenzoylacetontril.

Schüttelt man eine Lösung von Tribenzoylacetonitril mit wässrigem Ammoniak durch, so scheiden sich sofort weisse Krystalle ab, welche leicht aus Alkohol oder Essigester umzukrystallisiren sind und dann den Schmelzpunkt 213° zeigen.

Unter dem Mikroskop betrachtet, erkennt man sie deutlich an der dreieckigen Gestalt der Täfelchen.

Analyse.

0,1400 Grm. gaben 0,0579 Grm. H_2O u. 0,3981 Grm. CO_2.
0,1072 Grm. gaben 10,2 Ccm. bei 11,5° u. 768 Mm.

	Berechnet für $C_{16}H_{12}N_2O$:	Gefunden:
C	77,42	77,55 %
H	4,83	4,63 „
N	11,30	11,43 „.

Ammoniak hatte somit unter Abspaltung von Benzoesäure gewirkt nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_5COCOC_6H_5 \\ \| \\ CNCCOC_6H_5 \end{matrix} + 2NH_3 = \begin{matrix} C_6H_5CNH_2 \\ \| \\ CNCCOC_6H_5 \end{matrix} + C_6H_5COONH_4.$$

Dieser Körper erwies sich, wie schon erwähnt, als identisch mit dem Produkt, welches E. v. Meyer bei Einwirkung von Jodmethyl auf das Silbersalz des Dibenzoylacetonitrils erhalten hatte, da er die ätherische Lösung, um das saure Dibenzoylacetonitril von dem neutralen Ester zu trennen, mit verdünntem Ammoniak behandelt hatte.

Einwirkung von Anilin auf Tribenzoylacetonitril.

Erhitzt man die ätherische Lösung des Tribenzoylacetonitrils mit der berechneten Menge Anilin und verdampft dann auf dem Wasserbade, so hinterbleibt eine krystallinische Masse, der man leicht durch kalten Alkohol oder Aether die entstandene Benzoesäure entziehen kann. Krystallisirt man den Rückstand aus Alkohol um, so erhält man feine, seidenglänzende Nadeln von gelblicher Farbe, welche bei 165° schmelzen.

Analyse.

0,1818 Grm. gaben 0,0813 Grm. H_2O u. 0,5421 Grm. CO_2.
0,1146 Grm. gaben 8,7 Ccm. N bei 13° u. 752 Mm.

	Berechnet für $C_{22}H_{16}N_2O$:	Gefunden:
C	81,48	81,34 %
H	4,94	4,99 „
N	8,64	8,86 „.

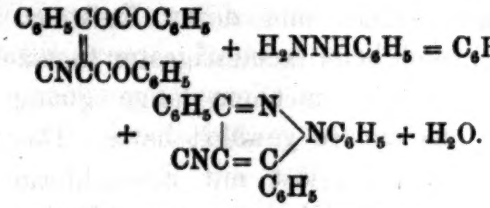
Daraus ergiebt sich, dass das dem Amid entsprechende Anilid gebildet wurde:

$$\begin{matrix} C_6H_5COCOC_6H_5 \\ \| \\ CNCCOC_6H_5 \end{matrix} + H_2NC_6H_5 = C_6H_5COOH + \begin{matrix} C_6H_5CNHC_6H_5 \\ \| \\ CNCCOC_6H_5 \end{matrix}.$$

Das Anilid ist unlöslich in Wasser, löslich in den meisten organischen Solventien. Es ist eine schwache Säure; nach dem Lösen in Alkohol und Zugeben von Natronlauge wird es durch Wasser nicht mehr, sondern erst auf Zusatz von Säuren gefällt.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Tribenzoylacetonitril.

Es entsteht bei dieser Reaction das oben beschriebene 1.3.5-Triphenyl-4-cyanpyrazol nach der Gleichung:



Von den weiteren bei der Ausgangsreaction noch isolirten Produkten konnte nur noch folgendes zur Analyse gebracht werden. Dasselbe schied sich aus der von den Natriumsalzen abgesaugten ätherischen Lösung, nachdem dieselbe mit eiskalter, verdünnter Natronlauge gewaschen war, aus. Dieser Körper ist leicht löslich in Chloroform, schwer hingegen in heissem Alkohol und wird deshalb am besten aus letzterem unter Zusatz geringer Mengen Chloroform umkrystallisirt, wobei er sich in goldgelben Nadeln vom Schmelzpunkte 204° abscheidet.

Analyse:

1. 0,1009 Grm. gaben 0,2875 Grm. CO_2 u. 0,0378 Grm. H_2O.
   0,1070 Grm. gaben 9,5 Ccm. N bei 10° u. 762 Mm.
2. 0,0839 Grm. gaben 0,2390 Grm. CO_2 u. 0,0318 Grm. H_2O.
   0,1155 Grm. gaben 10,7 Ccm. bei 12° und 762 Mm.

	1.	2.
C	77,71	77,69 %
H	4,19	4,24 „
N	10,82	11,00 „.

Diese Zahlen lassen somit eine Formel

$C_{17}H_{12}N_2O$ (C = 78,2 %, H = 4,6 %, N = 10,7 %)

berechnen; doch dürften Speculationen über die Constitution vergebens sein, da der Körper in grösseren Mengen zur Untersuchung bislang nicht zu haben war.

War es immerhin nicht möglich, alle Vorgänge, welche bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Acetonitril unter dem Einflusse von Natrium stattfinden, aufzuklären, so konnte doch gezeigt werden, warum in dem Gemisch Cyanacetophenon nicht nachzuweisen ist, ferner, dass die Benzoylirung nicht beim Dibenzoylacetonitril stehen bleibt, sondern weiterhin ein Tribenzoylacetonitril gebildet wird. Doch an keinem dieser Benzoylderivate konnten jene interessanten Isomerien gefunden werden, auf welche Claisen bei Untersuchung der 1.3-Diketone und W. Wislicenus beim Formylphenylessigester gestossen waren, und deren Existenz in jüngster Zeit von Schiff[1]) auch beim Acetessigester thatsächlich nachgewiesen werden konnte, nachdem lange genug der Streit für das eine oder das andere gewährt hatte. Das Cyanacetophenon giebt in Alkohol gelöst mit Eisenchlorid eine gelbe Färbung, würde also, nach Claisen der β-Reihe angehörend, als wahres Keton zu bezeichnen sein, während das Dibenzoylacetonitril in alkoholischer Lösung bei Zusatz eines Tropfens Eisenchloridlösung jene charakteristische blutrothe Farbe annimmt und somit in die acide α-Reihe (Enolform) zu zählen ist; dasselbe wäre also rationeller als β-Oxy-α-benzoylzimmtsäurenitril zu bezeichnen. Dass Tribenzoylacetonitril nicht als ein C-substituirtes Dibenzoylacetonitril, sondern als Benzoat des letzteren aufzufassen ist, muss nach den analogen Untersuchungen von Claisen[2]) als sicher angenommen werden, da in diesem Falle durch Spaltung mit Kalilauge keine Entscheidung getroffen werden kann, weil die drei in das Acetonitril eingeführten Acyle gleicher Natur sind; zeigt es doch auch dieselben Spaltungen mit Ammoniak, Anilin und Phenylhydrazin wie der Methyläther des Dibenzoylacetonitrils.

Dass die Reaction sich nicht als allgemeine Darstellungsmethode von Acetylderivaten aliphatischer Säurenitrile eignet, ist schon hervorgehoben worden. Man kommt besser zum Ziele, wenn man zunächst die meist leicht zugänglichen Dinitrile darstellt, diese in die Ketone überführt und hierauf erst durch Einwirkung von Säurechloriden auf deren Salze die höher acylirten Derivate gewinnt.

[1]) Ber. 31, 601.

[2]) Ann. Chem. 291, 187.

Ferner wurde, um die Ergebnisse vollständig zusammenzufassen, bei vorliegender Untersuchung festgestellt, dass Hydrazin, auf Benzoacetodinitril einwirkend, nur ein Produkt liefert, während beim Acetodinitril drei Isomere gefunden worden waren. Sodann ergab sich, dass Benzoacetodinitril bei allen hier untersuchten Reactionen vollkommen in derselben Weise reagirt wie das p-Toluacetodinitril, vor allem dass der bisher als wahres Oxim betrachtete Körper als γ-p-Tolylimidoisoxazolin angesehen werden muss. Schliesslich wurde festgestellt, dass die aus den Phenylhydrazonen (welche sowohl beim Benzoacetodinitril als p-Toluacetodinitril in reinem Zustande isolirt werden konnten) hervorgehenden Isomeren, die 5-Imidopyrazoline, allgemein mit salpetriger Säure zwei verschiedene Produkte liefern.

Mittheilungen aus dem chemischen Institute der Universität Kiel.

Hydrazide und Azide organischer Säuren;

von

Th. Curtius.

XIV. Abhandlung.

40. Hydrazide und Azide aromatischer Sulfosäuren [1]);

von

F. Lorenzen.

Die zur Darstellung der Hydrazide der aromatischen Carbonsäuren am häufigsten benutzte Reaction, die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf die Ester der betreffenden Säuren, wobei der Hydrazinrest (.NH.NH_2) die Oxalkylgruppe verdrängt, liess erwarten, dass eine analoge Reaction bei den Estern der Benzolsulfon- und Benzolsulfinsäure eintreten würde.

Es ergab sich folgendes:

1. Die Ester der aromatischen Sulfonsäuren $R.SO_3H$ erleiden durch die Einwirkung von Hydrazinhydrat schon beim Stehen in der Kälte eine vollständige Verseifung, indem das jedenfalls zunächst gebildete Hydrazid Wasser aufnimmt und das Diammoniumsalz der betreffenden Sulfosäure entsteht:

I. $C_6H_5SO_2.O.C_2H_5 + N_2H_5.OH =$
Benzolsulfonester.
$C_6H_5SO_2.NHNH_2 + H_2O + C_2H_5OH.$
Benzolsulfonhydrazid.

II. $C_6H_5SO_2.NHNH_2 + H_2O + C_2H_5OH =$
Benzolsulfonhydrazid.
$C_6H_5SO_2.O.N_2H_5 + C_2H_5OH.$
Benzolsulfonsaures Diammonium.

---

[1]) Vergl. F. Lorenzen, Ueber Hydrazide von Sulfosäuren. Dissert., Kiel 1896, Druck von Schmidt u. Klaunig; Dies. Journ. [2] 50, 277, (Juli 1894).

2. Die Ester der Sulfinsäuren $R.SO_2H$ — es wurde auch der β-Naphtalinsulfinsäure-Methylester untersucht — werden schon in der Kälte durch die Einwirkung des Hydrazinhydrates nicht allein vollständig verseift, sondern sie zerfallen durch die reducirende Kraft des Diamids nahezu vollständig nach der allgemeinen Gleichung:

$$\text{z. B. } 4\,C_6H_5SO_2C_2H_5 + 3\,N_2H_5OH =$$
Benzolsulfonester.

$$2(C_6H_5)_2S_2 + 4\,C_2H_5OH + 7\,H_2O + 3\,N_2$$
Phenyldisulfid.

in Phenyldisulfid $(C_6H_5)_2S_2$, Alkohol, Wasser und Stickstoff.

Es ist dies eine ähnliche Einwirkung, wie die von Escalles beobachtete von Phenylhydrazin auf Benzolsulfinsäure, wobei durch Reduction Phenyldisulfoxyd entstand.[1])

Auch das Amid der Benzolsulfonsäure lieferte nicht bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat nach der für die Carbonamide allgemein giltigen[2]) Reaction, bei welcher die Amidgruppe durch den Hydrazinrest $NH.NH_2$ ersetzt wird, das erwartete Benzolsulfonhydrazid. Selbst durch tagelanges Erhitzen mit Hydrazinhydrat im geschlossenen Rohr wird Benzolsulfonamid nicht wesentlich verändert.

Dagegen erhält man die Hydrazide der Sulfonsäuren durch die ebenfalls allgemein giltige Einwirkung der betreffenden Säurechloride auf Hydrazinhydrat, indem ein Wasserstoffatom des Diamids mit dem Halogen des Säurechlorids als Salzsäure austritt, und die beiden Reste sich vereinigen. Z. B.:

$$C_6H_5SO_2Cl + 2\,N_2H_5OH = C_6H_5SO_2.NHNH_2 + N_2H_5.Cl + 2\,H_2O.$$
Benzolsulfochlorid. Benzolsulfonhydrazid.

Diese Reaction ist allerdings insofern unvortheilhaft, als man zwei Moleküle Hydrazinhydrat benöthigt, deren eines zur Sättigung der entstehenden Salzsäure Verwendung findet.

Auch die den Dihydraziden der Carbonsäuren

$$R.CONH.NHCO.R$$

---

[1]) Ber. 18, 893.

[2]) Dies. Journ. [2] 50, 276.

entsprechenden Disulfonhydrazide konnten durch Einwirkung der Sulfochloride auf das primäre Sulfonhydrazid, oder durch Einwirkung von zwei Molekülen Sulfochlorid auf drei Moleküle Hydrazinhydrat gewonnen werden. Z. B.:

$$C_6H_5SO_2NHNH_2 + C_6H_5SO_2Cl =$$
Benzolsulfonhydrazid.

$$C_6H_5SO_2NHNHSO_2C_6H_5 + HCl$$
Dibenzolsulfonhydrazid

$$\text{oder: } 2C_6H_5SO_2Cl + 3N_2H_5OH =$$
$$C_6H_5SO_2NHNHSO_2C_6H_5 + 2N_2H_5Cl + 3H_2O.$$

Da das Phenylthionylchlorid C_6H_5SOCl bis jetzt nicht dargestellt worden ist, konnte leider dasselbe nicht mit Hydrazinhydrat in Reaction gebracht werden, um das, wie oben bemerkt, durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Benzolsulfinsäureester nicht darstellbare Benzolsulfinhydrazid zu gewinnen.

Es wurden daher Versuche angestellt, Benzolsulfinhydrazid durch Reduction aus dem Benzolsulfonhydrazid zu erhalten.

Letzteres wurde durch Behandeln mit Eisessig und Zinkstaub, mit Natriumamalgam, oder mit hydroschwefligsaurem Natrium in der Kälte jedoch fast gar nicht angegriffen; in der Wärme trat weiter gehende Reduction ein unter völliger Zersetzung des Hydrazids. Bei Versuchen, Sulfonhydrazid mit Hydrazinhydrat oder essigsaurem Hydrazin in der Wärme zu reduciren, bildeten sich zwar kleine Mengen Benzolsulfinsäure, doch gelang es trotz wiederholter Versuche nie, das gewünschte Benzolsulfinhydrazid zu erhalten.

Die dargestellten primären Hydrazide, das Benzolsulfonhydrazid $C_6H_5SO_2NHNH_2$ und das β-Naphtalinsulfonhydrazid $C_{10}H_7SO_2NHNH_2$ sind gut krystallisirende, farblose Körper, welche in kaltem Wasser wenig löslich sind, von heissem etwas leichter aufgenommen, aber ziemlich rasch zersetzt werden. Man lässt sie aus heissem Alkohol, worin sie leicht löslich sind, durch Abkühlen krystallisiren. Von Aether, Benzol etc. werden sie nicht aufgenommen. Durch verdünnte Säuren werden die Sulfonhydrazide erst beim Kochen in ihre Componenten gespalten. Von Alkalien werden sie leichter angegriffen.

Wie alle primären Säurehydrazide reduciren die Sulfonhydrazide ammoniakalische Silberlösung in der Kälte unter Abscheidung eines Silberspiegels, ebenso Fehling'sche Lösung. Quecksilberoxyd wird durch sie in Quecksilber überführt.

In einzelnen Reactionen, z. B. bei der Einwirkung von Jod, oder beim Erhitzen für sich, zeigen die primären Sulfonhydrazide ein abweichendes Verhalten von dem der Hydrazide der Carbonsäuren. Während bei letzteren Jod zu Jodwasserstoffsäure reducirt wird und unter Stickstoffentwicklung eine Oxydation zu Dihydrazid eintritt, wie zuerst beim Benzhydrazid beobachtet wurde[1]), wirkt Jod auf die Sulfonhydrazide derart ein, dass dieselben zum grössten Theil in Disulfide, z. B. Benzolsulfonhydrazid in Phenyldisulfid, $(C_6H_5)_2S_2$, übergeführt werden. Die Bildung des Disulfids lässt sich wohl nur dadurch erklären, dass die zunächst entstehende Jodwasserstoffsäure die Sauerstoffatome der Sulfogruppen eliminirt, wobei Jod wieder regenerirt wird, wie solches thatsächlich der Fall ist. Dieser Vorgang lässt sich folgendermassen formuliren:

$$\text{I.}\quad \underset{\text{Benzolsulfonhydrazid}}{2C_6H_5SO_2NHNH_2} + 2J_2 =$$

$$\underset{\text{Dibenzolsulfonhydrazin.}}{C_6H_5SO_2NHNHSO_2C_6H_5} + N_2 + 4HJ.$$

$$\text{II.}\quad \underset{\text{Dibenzolsulfonhydrazin}}{2C_6H_5SO_2NHNHSO_2C_6H_5} + 8HJ =$$

$$\underset{\text{Phenyldisulfid}}{(C_6H_5)_2S_2} + \underset{\text{Phenyldisulfoxyd}}{(C_6H_5SO)_2} + 4J_2 + 2N_2 + 6H_2O$$

wenn man annimmt, das neben Phenyldisulfid auch Phenyldisulfoxyd entsteht. Letzteres konnte allerdings nicht aus den Reactionsprodukten isolirt werden.

Beim Erhitzen für sich vereinigen sich bekanntlich 2 Mol. Benzhydrazid unter Abspaltung von Diamid zu Dibenzoylhydrazin[2]), erhitzt man dagegen die hier beschriebenen Sulfonhydrazide etwas über ihren Schmelzpunkt, so tritt zwar lebhafte Stickstoffentwicklung ein, aber die entstehenden Dihydrazide erleiden gleichzeitig energische Reduction. Die

[1]) Dies. Journ. [2] **50**, 281, 300. [2]) Das. S. 281.

Sauerstoffatome der Sulfurylgruppen werden durch den Wasserstoff des Hydrazinrestes zum grössten Theil als Wasser eliminirt, und so entstehen überwiegend auch hier wieder die Disulfide der betreffenden Kohlenwasserstoffe.

Man kann diesen Vorgang wieder folgendermassen formuliren, z. B.:

$$4C_6H_5SO_2NH.NH_2 = (C_6H_5)_2S_2 + (C_6H_5SO)_2 + 6H_2O + 4N_2,$$

Benzolsulfonhydrazid — Phenyldisulfid — Phenyldisulfoxyd

wenn man annimmt, dass neben den Disulfiden noch sauerstoffhaltige Verbindungen, als welche die Disulfoxyde, oder auch die Sulfinsäuren, oder ein Gemenge beider denkbar wären, entstehen können, eine Annahme, welche um so wahrscheinlicher ist, als der vorhandene Wasserstoff zur völligen Entfernung des Sauerstoffs nicht ausreicht. Auch hier konnte aber eine derartige sauerstoffhaltige Verbindung nicht isolirt werden. Eine ähnliche Reduction der Sulfurylgruppen erleiden die Sulfonhydrazide, wie auch die meisten Derivate derselben, wenn man sie mit concentrirten Alkalien kocht. Die Reduction wird dabei durch die Spaltung in Säuresalz und Hydrazinhydrat bewirkt.

Wie die primären Carbonhydrazide, besitzen auch die Sulfonhydrazide noch basischen Charakter. Sie bilden mit Säuren Salze, welche allerdings schon in wässriger Lösung leicht dissociiren. Andererseits sind die Sulfonhydrazide wie jene befähigt, mit Basen Salze zu bilden, indem ein am Stickstoff befindliches Wasserstoffatom gegen Metall ausgetauscht wird. Auch diese Salze zerfallen in wässriger Lösung leicht unter Abscheidung der schwer löslichen Hydrazide.

Analog den primären Carbonhydraziden sind die Sulfonhydrazide zur Condensation mit 1 Mol. Aldehyd oder Keton unter Wasserabspaltung befähigt. Z. B.:

$$C_6H_5SO_2NHNH_2 + C_6H_5CHO = C_6H_5SO_2NHN{:}CHC_6H_5 + H_2O$$

Benzolsulfonhydrazid — Benzalbenzolsulfonhydrazin

oder:

$$C_6H_5SO_2NHNH_2 + CH_3COCH_3 = C_6H_5SO_2NHN{:}C(CH_3)_2 + H_2O.$$

Benzolsulfonhydrazid — Acetonbenzolsulfonhydrazin.

Durch Essigsäure-Anhydrid wird, wie beim Benzhydrazid, schon in der Kälte eine Acetylgruppe in den Hydrazinrest eingeführt. Z. B.:

$$\underset{\text{Benzolsulfonhydrazid}}{C_6H_5SO_2NHNH_2} + (CH_3CO)_2O =$$

$$\underset{\text{Acetylbenzolsulfonhydrazid.}}{C_6H_5SO_2NHNHCOCH_3} + CH_3COOH.$$

Derartige Condensationsprodukte sind farblose, krystallinische Körper, welche in Wasser schwer löslich sind, aber aus heissem Alkohol krystallisirt erhalten werden können. In Aether sind sie mit Ausnahme der Benzalverbindungen sehr wenig löslich. Durch Säuren werden sie in der Wärme leicht unter Wasseraufnahme in ihre Componenten gespalten.

Die Disulfonhydrazide $R.SO_2NHNHSO_2.R$, von denen das Dibenzolsulfonhydrazid zuerst von O. Hinsberg[1]) aus Hydrazinsulfat, Alkali und Benzolsulfochlorid gewonnen worden ist, sind farblose, krystallinische, in Wasser sehr schwer lösliche, hochschmelzende Substanzen, welche aus heissem Abohol oder Eisessig krystallisirt erhalten werden. Durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren werden diese Körper nur schwierig angegriffen.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die Sulfonhydrazide erhält man die betreffenden Sulfonazide, indem die Componenten sich unter Wasserabspaltung mit einander vereinigen. Z. B.:

$$\underset{\text{Benzolsulfonhydrazid}}{C_6H_5SO_2NHNH_2} + NOOH = \underset{\text{Benzolsulfonazid.}}{C_6H_5SO_2N_3} + 2H_2O.$$

Die Sulfonazide sind niedrig schmelzende oder flüssige, flüchtige, schwach gelbgefärbte Körper von nicht sehr intensivem Geruch. Dieselben verpuffen beim Erhitzen ohne besondere Detonation.

Im Gegensatz zu den Carbonaziden werden die Sulfonazide weder beim Erhitzen mit Wasser oder

---

[1]) Ber. 27, 601.

Alkohol, selbst nicht unter Druck verändert, noch durch Brom angegriffen. Jedenfalls tritt keine Umlagerung zu carbanilartigen Körpern, wie bei den Carbonaziden, unter Stickstoffentwicklung ein. Durch energische Einwirkung der angegebenen Mittel werden die Sulfonazide unter Abscheidung kohliger oder schmieriger Zersetzungsprodukte völlig zerstört.

Bekanntlich werden die Chloride der Sulfosäuren, welche mit den entsprechenden Aziden verglichen werden müssen, viel schwieriger durch verseifende Mittel angegriffen, wie die entsprechenden Carbonsäurechloride. Durch Einwirkung von Alkalien wird in der That auch aus den Sulfonaziden nur schwierig Stickstoffalkali abgespalten.

Durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig in der Kälte werden diese Azide in die Amide der betreffenden Säuren und Stickstoff übergeführt; z. B.:

$$\underset{\text{Benzolsulfonazid}}{C_6H_5SO_2N_3} + H_2 = \underset{\text{Benzolsulfonamid}}{C_6H_5SO_2NH_2} + N_2,$$

daneben entstehen geringe Mengen von Ammoniak und Hydrazinhydrat.

Die Hydrazide der hier untersuchten Sulfonsäuren, wie die meisten ihrer Derivate, zeigen, namentlich bei langsamem Erwärmen, keinen scharfen Schmelzpunkt, da schon kurz vor dem eigentlichen Schmelzen eine allmähliche Zersetzung unter Sintern beginnt.

Benzolsulfonhydrazid, $C_6H_5.SO_2.NHNH_2$.

In reichlich 2 Mol. Hydrazinhydrat, die man mit wenig Wasser verdünnt, wird ziemlich schnell unter Schütteln oder Umrühren eine Lösung von 1 Mol. neutralen Benzolsulfochlorids in wenig absolutem Alkohol eingetragen. Die Menge des Alkohols muss genügen, das Sulfochlorid beim Eingiessen in die wässrige Lösung gelöst zu erhalten, da sich andererseits leicht Dibenzolsulfonhydrazin bildet. Es erfolgt lebhafte Erwärmung, welche man nach geschehener Eintragung durch Kühlen mit Wasser mildert, da das Hydrazinhydrat sonst leicht reducirend einwirkt. Das Produkt krystallisirt beim völligen Erkalten der Lösung in grossen Tafeln oder Prismen, welche fast rein sind, vor dem Umkrystallisiren jedoch zweck-

mässig durch Waschen mit etwas Wasser, Alkohol und Aether von anhaftender Mutterlauge getrennt werden. Aus der Mutterlauge gewinnt man durch Ausäthern noch eine ziemliche Menge Benzolsulfonhydrazid, da sich dasselbe bei Gegenwart von Alkohol etwas in Aether löst, während es für sich allein fast gar nicht von letzterem aufgenommen wird. Die Ausbeute kommt auf diese Weise der Theorie sehr nahe, wenn man mit Mengen von höchstens 10 Grm. Benzolsulfochlorid arbeitet.

Der Körper entsteht ebenfalls beim Eintragen von Benzolsulfochlorid in reines Hydrazinhydrat unter starkem Rühren, wobei die Masse unter heftiger Erwärmung zu einem Brei von Benzolsulfonhydrazid erstarrt, oder auch beim Schütteln einer wässrigen Lösung von Hydrazinhydrat mit Benzolsulfochlorid. In letzterem Falle entsteht jedoch leicht Dibenzolsulfonhydrazin.

Benzolsulfonhydrazid wird am besten aus Alkohol umkrystallisirt, in welchem es in der Wärme leicht löslich ist. Da es aber bei längerem Kochen mit Alkohol leicht Zersetzung in Dibenzolsulfonhydrazin, weiter auch Reduction erleidet, so wird die Lösung sofort gekühlt. Es scheiden sich dann beim Stehen schön ausgebildete, farblose Krystalle ab, welche bei 104°—106° unter lebhafter Gasentwicklung und vorherigem Sintern schmelzen.

Benzolsulfonhydrazid ist in Wasser nur sehr schwer löslich, es erleidet beim längeren Erhitzen damit leicht Zersetzung in wenig Dibenzolsulfonhydrazin und Reductionsprodukte, unter denen Benzolsulfinsäure und Ammoniak nachgewiesen wurden. Benzolsulfonhydrazid krystallisirt aus Wasser in glänzenden Schuppen. Von Aether, heissem Benzol oder Chloroform wird es nur sehr wenig aufgenommen, gar nicht von Ligroïn oder Schwefelkohlenstoff.

Ammoniakalische Silberlösung wird in der Kälte allmählich unter Spiegelbildung reducirt, wobei Stickstoff entweicht, ebenso Fehling'sche Lösung; Quecksilberoxyd unter Abscheidung von Quecksilber. Platinchlorid wird in Platinchlorür oder auch in metallisches Platin übergeführt.

Benzolsulfonhydrazid ist gegen verdünnte Säuren bei kürzerem Kochen beständig. Löst man es dagegen in conc. Schwefelsäure in der Kälte auf, so fällt beim Verdünnen mit

Wasser Hydrazinsulfat aus. Beim Kochen mit Alkalien wird es gespalten, doch wirkt hierbei das frei werdende Hydrazinhydrat reducirend ein, so dass grössere Mengen von Benzolsulfinsäure neben Ammoniak nachgewiesen werden konnten.

0,2967 Grm. gaben, mit $PbCrO_4$ verbrannt, 0,4543 Grm. CO_2 und 0,1287 Grm. H_2O; entsprechend 0,1239 Grm. C und 0,0143 Grm. H.

0,2056 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 28,8 Ccm. N bei 759 Mm. und 16°; entsprechend 0,0336 Grm. N.

0,3140 Grm. gaben nach Carius 0,4221 Grm. $BaSO_4$; entsprechend 0,05797 Grm. S.

	Berechnet für $C_6H_5SO_2NHNH_2$:		Gefunden:
C_6	72	41,86 C	41,76 % C
H_8	8	4,65 H	4,82 „ H
N_2	28	16,28 N	16,32 „ N
S	32	18,61 S	18,46 „ S
O_2	32	18,60 O	18,64 „ O
M	172	100,00	100,00 %.

Benzolsulfonamid und Hydrazinhydrat.

Benzolsulfonamid wurde weder durch zwölfstündiges Erhitzen mit Hydrazinhydrat in concentrirter alkoholischer Lösung auf 100° im geschlossenen Rohr, noch beim Kochen mit Hydrazinhydrat allein in Benzolsulfonhydrazid übergeführt. Die Substanz blieb zum grössten Theil unverändert, geringe Mengen wurden reducirt.

Benzolsulfonsäuremethylester und Hydrazinhydrat.

Lässt man Benzolsulfonsäuremethylester in alkoholischer Hydrazinhydrat-Lösung längere Zeit stehen — schon beim Zusammengiessen der Componenten tritt geringe Erwärmung ein —, so scheiden sich grosse, tafelige Krystalle aus, welche nicht das Hydrazid, sondern das Diammoniumsalz der Benzolsulfonsäure von der Formel $(C_6H_5SO_3H)_2N_2H_4$ darstellen. Aus der eingedampften Mutterlauge fällt auf Zusatz von Aether das Salz $C_6H_5SO_3 . N_2H_5$ in sehr geringer Menge aus. Dieselben Salze wurden neben etwas Benzolsulfinsäure durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf den alkoholfreien Ester in der Kälte erhalten.

Erwärmt man Benzolsulfonsäuremethylester mit Hydrazinhydrat, so erfolgt Reduction, welche zu Benzolsulfinsäure und merkaptanartig riechenden Substanzen führt.

0,3105 Grm. der tafeligen Krystalle gaben, mit CuO verbrannt, 22,5 Ccm. N bei 19° und 744 Mm.; entsprechend 0,025308 Grm. N.

	Berechnet für $(C_6H_5SO_2H)_2N_2H_4$:		Gefunden:
N_2	28	8,05	8,15 %.

0,2779 Grm. des zweiten Salzes gaben, mit CuO verbrannt, 36,3 Ccm. N bei 21° und 760 Mm.; entsprechend 0,041327 Grm. N.

	Berechnet für $C_6H_5SO_2 . N_2H_5$:		Gefunden:
N_2	28	14,74 N	14,87 % N.

Benzolsulfonhydrazid und Jod.

Beim Eintragen von Jod in eine alkoholische Lösung des Hydrazids entsteht lebhafte Stickstoffentwicklung, wobei jedoch die Flüssigkeit nicht entfärbt wird, wie solches bei der Einwirkung von Jod auf Carbonsäurehydrazide der Fall ist. Man erhält statt des Dihydrazids zum grössten Theil Phenyldisulfid. Bei dieser Reaktion wird sämmtlicher Stickstoff abgespalten, wie folgender Versuch beweist.

0,2 Grm. Hydrazid wurden mit 0,3 Grm. Jod n alkoholischer Lösung gekocht, bis kein Stickstoff mehr entwickelt wurde. Erhalten wurden 27,5 Ccm. N bei 18° uud 765 Mm.; entsprechend 0,0319 Grm. N.

	Berechnet für $C_6H_5SO_2NHNH_2$:		Gefunden:
N_2	28	16,28 N	15,98 % N.

Das in grösserer Menge entstehende Phenyldisulfid $(C_6H_5)S_2$ wurde durch seinen Schmelzp. 61° und seine Ueberführung in Thiophenol und Benzolsulfinsäure durch alkoholisches Kali identificirt.

Verhalten des Benzolsulfonhydrazids beim Erhitzen für sich.

Wird Benzolsulfonhydrazid im Oelbad vorsichtig bis auf 140° erwärmt, so tritt lebhafte Stickstoffentwickelung ein, die von einer Abspaltung von Wasser, welches sich oben an den kälteren Theilen des Gefässes in kleinen Tröpfchen ansammelt, begleitet ist.

Der Körper erleidet dabei Reduktion. Ein goldgelbes Oel bleibt zurück, welches in feinen Nadeln krystallinisch er-

starrt. Durch Umkrystallisiren aus wenig Alkohol wurden hieraus grössere Mengen von Phenyldisulfid isolirt, welche bei 61° schmolzen. Auch bei dieser Reaction wird, im Gegensatz zu dem Verhalten der Carbonsäurehydrazide beim Erhitzen, der Gesammtstickstoff abgespalten.

0,2 Grm. Hydrazid gaben 26 Ccm. N bei 13° und 765 Mm.; entsprechend 0,03093 Grm. N.

	Berechnet für $C_6H_5SO_2NHNH_2$:		Gefunden:
N_2	28	16,28 N	15,46 % N.

Nach den sowohl für die Einwirkung von Jod auf Benzolsulfonhydrazid, wie für das Verhalten des Körpers beim Erhitzen oben aufgestellten Gleichungen müssen kleinere Mengen noch sauerstoffhaltiger Schwefelverbindungen nebenher entstehen. Doch gelang es nur einmal, Spuren von Benzolsulfinsäure durch ihren Schmelzpunkt von 83° bei derartigen Reactionen nachzuweisen. Die Trennung dieser Verbindungen von den in der Hauptmenge entstehenden Disulfiden stösst wegen der ähnlichen Löslichkeitsverhältnisse auf Schwierigkeiten.

Salzsaures Benzolsulfonhydrazid, $C_6H_5SO_2NHNH_2HCl$.

Versetzt man eine concentrirte Lösung von Benzolsulfonhydrazid in absolutem Alkohol mit einem kleinen Ueberschuss an alkoholischer oder ätherischer Salzsäure und darauf mit viel trockenem Aether, so entsteht eine starke Trübung, welche bei längerem Stehen in feinnadelige Krystallbüschel übergeht. Aus der Mutterlauge erhält man durch Eindunsten nur noch kleine Mengen desselben Körpers. Das Salz bildet sich ebenfalls beim Verreiben des Hydrazids mit alkoholischer oder concentrirter wässriger Salzsäure. Es krystallisirt aus wenig Alkohol in feinen Nadeln, welche bei 150°—152° unter Gasentwickelung schmelzen.

In kleinen Mengen Wasser ist es ebenfalls löslich, dissociirt aber beim Verdünnen der Flüssigkeit.

0,3023 Grm. gaben, in salpetersäurehaltigem Wasser mit $AgNO_3$ gefällt, 0,2053 Grm. AgCl; entsprechend 0,0508 Grm. Cl.

	Berechnet für $C_6H_5SO_2NHNH_2HCl$:		Gefunden:
Cl	35,5	17,03 Cl	16,80 % Cl.

Fügt man zu einer alkoholischen Lösung von Benzolsulfonhydrazid, oder zu derselben Lösung des salzsauren Salzes Platinchlorid, so erfolgt lebhafte Stickstoffentwicklung. Es fällt ein gelber, pulveriger, zuweilen auch harziger Körper aus, dessen Platingehalt jedoch, da die Substanz in Folge ihrer Zersetzlichkeit sich nicht umkrystallisiren lässt, trotz wiederholter Versuche, auf das zu erwartende Platinchlorürdoppelsalz $(C_6H_5SO_2NHNH_2HCl)_2PtCl_2$ nicht genau stimmte.

Natriumsalz des Benzolsulfonhydrazids, $C_6H_5SO_2NNaNH_2$.

Man erhält diesen Körper in reinem Zustande, wenn man zu einer kalten Lösung von Benzolsulfonhydrazid in wenig absolutem Alkohol eine Lösung der berechneten Menge Natrium in absolutem Alkohol setzt. Beim Zufügen von etwas trockenem Aether zu der Flüssigkeit fällt ein weisser, pulvriger Körper aus, dessen Menge sich beim Stehen der Lösung vermehrt. Die Substanz wird abgesaugt, mit trockenem Alkohol und Aether gewaschen und bildet nach dem Trocknen in vacuo weisse, glänzende Schuppen, die nicht besonders hygroskopisch sind und beim Erhitzen sich allmählich unter Gasentwicklung zersetzen.

In wenig Wasser löst sich das Salz klar auf. Beim Verdünnen fällt jedoch das Hydrazid aus, ebenso beim Ansäuren mit verdünnter Schwefelsäure.

Ein Versuch, mittelst Jod das Natirum herauszunehmen und die beiden Reste zu vereinigen, schlug fehl.

0,3925 Grm. gaben, mit Schwefelsäure eingedampft, 0,1440 Grm. Na_2SO_4; entsprechend 0,0466 Grm. Na.

	Berechnet für $C_6H_5SO_2NNaNH_2$:		Gefunden:
Na	23	11,86 Na	11,87 % Na.

Benzalbenzolsulfonhydrazin, $C_6H_5SO_2NHN:CHC_6H_5$.

Fügt man zu verdünnt alkoholischen Lösung von Benzolsulfonhydrazid die für 1 Mol. berechnete Menge Benzaldehyd, so entsteht eine milchige Trübung. Bei längerem Schütteln der Lösung scheidet sich das gebildete Benzalbenzolsulfonhydrazid in weissen Flocken ab. Löst man diese in siedendem Alkohol und spritzt Wasser bis zur beginnenden Trübung zu,

so krystallisirt die Substanz in farblosen Nadeln mit gelblichem Schimmer, welche bei 110°—112° unter Gasentwicklung schmelzen. Der Körper ist in Aether und Alkohol leicht löslich, sehr schwer in siedendem Wasser. Durch Kochen mit verdünnten Säuren wird Benzaldehyd abgespalten. Bei längerer Einwirkung der letzteren bilden sich merkaptanartig riechende Körper. Eine ähnliche Reduction und Spaltung erleidet der Körper beim Kochen mit concentrirten Alkalien.

Benzalbenzolsulfonhydrazin wurde auch schon von O. Hinsberg[1]) durch Reduction des Benzolsulfonnitramids,

$$C_6H_5SO_2NHNO_2,$$

und Ausschütteln der Lösung mit Benzaldehyd erhalten. Das freie Hydrazid konnte von ihm aus der Benzaldehydverbindung nicht erhalten werden.

0,2689 Grm. gaben, mit $PbCrO_4$ verbrannt, 0,5906 Grm. CO_2 und 0,1161 Grm. H_2O; entsprechend 0,1611 Grm. C und 0,0129 Grm. H.

0,2310 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 22 Ccm. N bei 18° und 747 Mm.; entsprechend 0,02497 Grm. N.

0,2928 Grm. gaben nach Carius 0,2735 Grm. $BaSO_4$; entsprechend 0,0375 Grm. S.

Berechnet für $C_6H_5SO_2NHN:CHC_6H_5$:				Gefunden:
C_{13}	156	60,00	C	59,91 % C
H_{12}	12	4,61	H	4,80 „ H
N_2	28	10,77	N	10,81 „ N
S	32	12,31	S	12,81 „ S
O_2	32	12,31	O	11,67 „ O
M	260	100,00		100,00 %.

Aceton-Benzolsulfonhydrazin, $C_6H_5SO_2NHN:C(CH_3)_2$.

Benzolsulfonhydrazid condensirt sich schon in wässriger Lösung mit Aceton, wobei man der vollständigeren Umsetzung halber besser die Flüssigkeit bis zum schwachen Sieden erwärmt. Der Körper fällt beim Erkalten in weissen Flocken aus. Ein reineres Produkt erhält man, wenn gepulvertes Benzolsulfonhydrazid mit wenig Aceton übergossen wird, wobei die Substanz sich unter Erwärmung auflöst. Beim Verdunsten des überschüssigen Acetons scheiden sich glashelle Krystalle in rhombenähnlichen Tafeln ab. Dieselben werden am besten aus heissem Alkohol, in welchem sie sehr leicht löslich sind,

[1]) Ber. 27, 600.

unter Zuspritzen von Wasser bis zur beginnenden Trübung umkrystallisirt. Es erscheinen glänzende Blättchen, welche bei 143°—145° unter Gasentwicklung schmelzen und in Wasser nahezu unlöslich sind.

Durch Kochen der Krystalle mit verdünnter Schwefelsäure wird Aceton abgespalten.

0,1712 Grm. gaben, mit $PbCrO_4$ verbrannt, 0,3208 Grm. CO_2 und 0,0901 Grm. H_2O; entsprechend 0,0875 Grm. C und 0,0100 Grm. H.

0,1164 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 13,8 Ccm. N bei 760,5 Mm. und 20,5°; entsprechend 0,01577 Grm. N.

0,2146 Grm. gaben nach Carius 0,2415 Grm. $BaSO_4$; entsprechend 0,03317 Grm. S.

Berechnet für $C_6H_5SO_2NHN:C(CH_3)_2$:			Gefunden:
C_9	108	50,95 C	51,11 % C
H_{12}	12	5,66 H	5,84 „ H
N_2	28	13,21 N	13,55 „ N
S	32	15,09 S	15,46 „ S
O_2	32	15,09 O	14,04 „ O
M	212	100,00	100,00 %.

Acetyl-Benzolsulfonhydrazin, $C_6H_5SO_2NHNH.COCH_3$.

Uebergiesst man Benzolsulfonhydrazid mit Essigsäure-Anhydrid, so löst es sich unter starker Erwärmung auf. Die Flüssigkeit erstarrt zu einem farblosen Krystallbrei, welcher abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen wird. Der Körper fällt beim Umkrystallisiren aus Alkohol in glänzenden, zu Warzen vereinigten Nadeln aus, welche bei 183°—184° unter Gasentwickelung schmelzen.

Acetylbenzolsulfonhydrazin wurde auch durch Kochen von Benzolsulfonhydrazid mit Eisessig erhalten, doch tritt hierbei leicht Zersetzung ein.

In Wasser ist Acetylbenzolsulfonhydrazin ziemlich schwer löslich und krystallisirt daraus in glänzenden Nadeln. Von Eisessig wird es sehr leicht aufgenommen.

0,1985 Grm. gaben, mit $PbCrO_4$ verbrannt, 0,3253 Grm. CO_2 und 0,0859 Grm. H_2O; entsprechend 0,0887 Grm. C und 0,00954 Grm. H.

0,1807 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 21,2 Ccm. N bei 748 Mm. und 20°; entsprechend 0,02386 Grm. N.

Berechnet für $C_6H_5SO_2.NHNH.COCH_3$:			Gefunden:
C_8	96	44,86 C	44,69 % C
H_{10}	10	4,67 H	4,81 „ H
N_2	28	13,08 N	13,21 „ N.

Dibenzolsulfonhydrazin, $C_6H_5.SO_2NHNHSO_2.C_6H_5$.

Dibenzolsulfonhydrazin erhält man sowohl durch Einwirkung von 1 Mol. Benzolsulfochlorid auf Benzolsulfonhydrazid, indem man eine wässrige Lösung des Hydrazids mit alkoholischem Sulfochlorid ausschüttelt, als auch, indem man die beiden Körper direkt unter gelinder Erwärmung auf dem Wasserbad auf einander einwirken lässt. In letzterem Falle darf man allerdings nicht zu lange erwärmen, da sonst unter Stickstoffentwickelung Reduction wie bei dem primären Hydrazid eintritt. Das Dihydrazin entsteht auch aus Benzolsulfochlorid und Hydrazinhydrat in verdünnter alkoholischer Lösung [1]).

Symmetrisches Dibenzolsulfonhydrazin krystallisirt aus Alkohol oder Wasser, in welchen Mitteln es schwer löslich ist, in glänzenden Nadeln, die bei 228° unter starker Gasentwicklung schmelzen. Schon vorher sintern sie etwas zusammen. [2]) Auch aus heissem Eisessig wird der Körper in feinen, glänzenden Nadeln erhalten.

Ammonikalisches Silbernitrat, sowie Fehling'sche Lösung werden in der Kälte sehr langsam, beim Erwärmen schneller reducirt. Jod erzeugt beim Eintragen in eine alkoholische Lösung der Substanz Stickstoffentwickelung. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure tritt nur sehr langsam Spaltung ein. In Alkalien löst sich das Dihydrazin schon in der Kälte; beim Kochen damit wird unter Stickstoffentwickelung Benzolsulfinsäure gebildet.

0,1831 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 15,1 Ccm. N bei 24° und 761 Mm.; entsprechend 0,01695 Grm. Grm. N.

0,2321 Grm. gaben, mit $PbCrO_4$ verbrannt, 0,3916 Grm. CO_2 und 0,0841 Grm. H_2O; entsprechend 0,1068 Grm. C und 0,0094 Grm. H.

Berechnet auf $C_6H_5SO_2.NHNH.SO_2C_6H_5$:			Gefunden:
C_{12}	144	46,15 C	46,02 % C
H_{12}	12	3,85 H	4,05 „ H
N_2	28	8,98 N	9,25 „ N.

Benzolsulfonazid, $C_6H_5SO_2N_3$.

1 Mol. Benzolsulfonhydrazid wird unter möglichst geringer Erwärmung, um Zersetzung zu vermeiden, in viel Wasser ge-

[1]) Ber. 27, 601.

[2]) O. Hinsberg fand den Schmelzp. ca. 245°.

löst, oder durch Eingiessen einer alkoholischen Lösung des Hydrazids in Wasser zur Lösung gebracht und hierzu etwas mehr als die berechnete Menge Natriumnitrit zugefügt. Säuert man darauf die gut gekühlte Flüssigkeit mit Essigsäure an, so entsteht sofort eine milchige Trübung, welche beim Schütteln das entstandene Benzolsulfonazid in hellgelben Oeltröpfchen absetzt. Letztere werden mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit etwas Soda und Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Durch vorsichtiges Verdunsten des Aethers auf dem Wasserbade hinterbleibt ein gelbliches Oel, welches in einer Kältemischung bei gewöhnlichem Druck nicht erstarrte. Die Ausbeute beträgt reichlich 90 % der Theorie.

Das Oel hat einen schwach süsslichen Geruch und verpufft nicht besonders heftig beim Erhitzen über freier Flamme. An der Luft verflüchtigt es sich allmählich, ist dagegen mit Wasserdampf nur sehr wenig flüchtig.

Benzolsulfonazid löst sich leicht in Aether, Alkohol oder Chloroform. Beim anhaltenden Kochen in mässig verdünnten Säuren oder Alkalien tritt im Gegensatz zu der leichten Verseifbarkeit der Carbonazide nur sehr langsam Spaltung ein in Benzolsulfonsäure und Stickstoffwasserstoffsäure, welche letztere leicht durch die explosiven Eigenschaften des aus der Flüssigkeit gefällten Silbersalzes nachgewiesen werden konnte.

Trotz wiederholter Versuche gelang es, wie schon oben gesagt wurde, nicht, Benzolsulfonazid durch Kochen mit Wasser, Alkohol oder Brom in der für die Carbonsäureazide so charakteristischen Weise umzulagern. Die Versuche mit Alkohol und Wasser wurden sowohl im geschlossenen Rohr bis 100° als auch durch Kochen am Rückflusskühler ausgeführt. Das Azid blieb unverändert. Erst bei circa zwanzig Stunden langer Einwirkung war eine Veränderung der Substanz unter Abscheidung von braunen, kohligen oder harzigen Massen eingetreten. Die Spaltung mit Brom wurde durch Kochen in Chloroform versucht, doch war auch hier nach sechsstündigem Kochen noch keine Stiffstoffabspaltung, oder irgend welche Veränderung des Azids eingetreten.

0,2503 Grm. gaben, mit $PbCrO_4$ verbrannt, 0,3615 Grm. CO_2 und 0,0693 Grm. H_2O; entsprechend 0,0986 Grm. C und 0,0077 Grm. H.

0,2800 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 56,1 Ccm. N bei 17° und 757 Mm.; entsprechend 0,06484 Grm. N.

	Berechnet für $C_6H_5SO_2N_3$:		Gefunden:
C_6	72	39,34 C	39,39 % C
H_5	5	2,73 H	3,07 „ H
N_3	42	22,95 N	23,16 „ N.

Reduction des Benzolsulfonazids.

In Aether gelöstes Benzolsulfonazid wurde mit etwas Eisessig und darauf unter Wasserkühlung mit einem grossen Ueberschuss von Zinkstaub versetzt, und so während zwölf Stunden stehen gelassen. Die abgesaugte ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten einen blättrigen, weissen Körper. Weitere Mengen derselben Substanz erhält man, wenn man den überschüssigen Zinkstaub mit Wasser auszieht, die Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt und das Filtrat eindampft. Der Rückstand krystallisirt aus Alkohol in Blättern, welche bei 152°—153° schmelzen. Dieser Körper ist das schon bekannte Benzolsulfonamid, $C_6H_5SO_2NH_2$. Nebenher entstehen Stickstoff, geringe Mengen Ammoniak und Spuren von Hydrazin.

0,2187 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 17,5 Ccm. N bei 22° und 754 Mm.; entsprechend 0,01966 Grm. N.

	Berechnet für $C_6H_5SO_2NH_2$:		Gefunden:
N	14	8,92 N	8,99 % N.

Versuche zur Nitrirung des Benzolsulfonhydrazids.

Trägt man Benzolsulfonhydrazid in eine stark gekühlte Mischung von concentrirter Schwefelsäure und der berechneten Menge Salpeter langsam ein, so erleidet die Substanz theilweise Zersetzung. Giesst man das Produkt in viel Wasser, so scheidet sich eine grössere Menge Benzolsulfonazid in Oeltropfen aus.

In eiskalter concentrirter reiner Salpetersäure löst sich das Hydrazid. Verdünnt man jedoch die Flüssigkeit mit Wasser, erhält man auch hier nur kleine Mengen des Azids, keine Nitroverbindung.

Benzolsulfonsaures Diammonium, $C_6H_5SO_3 . N_2H_5$.

Dieses bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Benzolsulfonsäuremethylester durch Eindampfen der Mutterlauge er-

haltene Salz wurde ebenfalls dargestellt durch Zusammenmischen molekularer Mengen von Hydrazinhydrat und Benzolsulfonsäure in alkoholischer Lösung. Aus dieser Lösung wird das Salz durch Aether ausgefällt. Die vorsichtig eingedampfte Mutterlauge hinterlässt einen öligen Rückstand, welcher durch Uebergiessen mit Aether im Exsiccator krystallinisch erstarrt. Die Substanz wird durch Lösen in warmem absolutem Alkohol und Wiederfällen mit Aether in feinen Nadelbüscheln erhalten.

Benzolsulfonsaures Diammonium ist in verdünntem Alkohol ziemlich leicht löslich, äusserst leicht in Wasser und sehr hygroskopisch. Er schmilzt gegen 175° unter vorheriger Zersetzung.

Der Körper verhält sich ganz wie ein Diammoniumsalz. Benzaldehyd giebt beim Schütteln in wässriger Lösung Benzalazin; Schwefelsäure fällt Hydrazinsulfat.

0,1540 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 19,4 Ccm. N bei 13,5° und 754 Mm.; entsprechend 0,022694 Grm. N.

0,7130 Grm. gaben, mit Benzaldehyd ausgeschüttelt, 0,7702 Grm. Benzalazin $(C_6H_5CH)_2N_2$; entsprechend 0,1185 Grm. N_2H_4.

Berechnet auf $C_6H_5SO_3N_2H_5$:			Gefunden:
N_2	28	14,74 N	14,74 % N
N_2H_4	32	16,84 N_2H_4	16,62 „ N_2H_4.

Zweimal-benzolsulfonsaures Diammonium, $(C_6H_5SO_3H)_2 . N_2H_4$

Dieses aus Benzolsulfonsäuremethylester und Hydrazinhydrat erhaltene Salz wurde ebenfalls aus dem durch Neutralisiren von Hydrazinhydrat mit Benzolsulfonsäure gewonnenen benzolsulfonsauremDiammonium, $C_6H_5SO_3 . N_2H_5$, durch Zusatz eines zweiten Moleküls Benzolsulfosäure in absolut-alkoholischer Lösung dargestellt.

Das Salz krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, weissen Blättchen, welche bei 275° noch nicht geschmolzen sind, bei ca. 250° aber allmählich anfangen sich zu zersetzen.

Dasselbe Salz wurde ferner noch erhalten durch Neutralisiren zweier Moleküle Benzolsulfosäure mit einem Molekül Hydrazinhydrat in absolut-alkoholischer Lösung, wobei etwas Erwärmung eintritt, und der Körper nach dem Erkalten sofort auskrystallisirt.

Zweimal-benzolsulfonsaures Diammonium ist in Wasser sehr leicht löslich. Benzaldehyd fällt Benzalazin, Schwefelsäure Hydrazinsulfat.

0,1908 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 13,3 Ccm. N bei 15° und 755 Mm.; entsprechend 0,015473 Grm. N.

0,9357 Grm. gaben, mit Benzaldehyd ausgeschüttelt, 0,5460 Grm. Benzalazin; entsprechend 0,0840 Grm. N_2H_4.

	Berechnet für $(C_6H_5SO_3H)_2N_2H_4$:		Gefunden:
N_2	28	8,05 N	8,11 % N
N_2H_4	32	9,19 N_2H_4	8,98 „ N_2H_4.

Zweifach-benzolsulfinsaures Diammonium, $(C_6H_5SO_2H)_2N_2H_4$.

Durch Zinkstaub und Eisessig wurde Benzolsulfonhydrazid in alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur selbst bei langem Stehen nicht angegriffen. In der Wärme bildet sich etwas Benzolsulfinsäure und bei längerem Kochen tritt völlige Zersetzung ein. Ebenso verhält sich der Körper in absolut-alkoholischer Lösung gegen 4 procent. Natriumamalgam, welches in der Kälte nur das Natriumsalz des Hydrazids bildet.

Bei Reductionsversuchen mit essigsaurem Hydrazin trat in der Wärme allmähliche Stickstoffentwickelung ein; es wurde etwas Benzolsulfinsäure gebildet. Freies Hydrazinhydrat wirkt beim Kochen auf eine alkoholische Lösung des Hydrazids etwas energischer; aus der Lösung wurde bei diesem Versuch ebenfalls Benzolsulfinsäure isolirt. Dampft man die Lösung jedoch vorsichtig auf dem Wasserbade ein und nimmt den ausgefallenen Körper mit heissem absolutem Alkohol auf, so krystallisirt daraus in Blättchen das Diammoniumsalz der Benzolsulfinsäure von der Formel: $(C_6H_5SO_2H)_2N_2H_4$.

0,7174 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 58,2 Ccm. N bei 24° und 763 Mm.; entsprechend 0,06553 Grm. N.

	Berechnet für $(C_6H_5SO_2H)_2N_2H_4$:		Gefunden:
N_2	28	8,86 N	9,13 % N.

Dieses Salz enthält man ebenfalls durch Neutralisiren von Benzolsulfinsäure mit der berechneten Menge Hydrazinhydrat, wobei jedoch infolge der eintretenden lebhaften Erwärmung der Masse ein grosser Theil unter Reduction zersetzt wird.

In besserer Ausbeute entsteht das Salz unter Zusatz von wenig absolutem Alkohol als Lösungsmittel ohne Erwärmung. Es wird aus wenig heissem Alkohol umkrystallisirt und bildet so glänzende Blättchen, welche bei 139°—141° unter Zersetzung schmelzen.

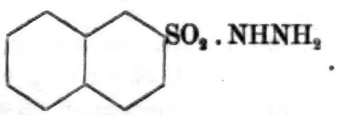
In Aether ist zweifach-benzolsulfinsaures Diammonium kaum, in Wasser leicht löslich. Die wässrige Lösung giebt, mit Benzaldehyd geschüttelt, Benzalazin. Aus der Mutterlauge lässt sich Benzolsulfinsäure mit Aether extrahiren.

0,3405 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 26,1 Ccm. N bei 18° und 770 Mm.; entsprechend 0,03055 Grm. N.

0,5359 Grm. gaben, mit Benzaldehyd ausgeschüttelt, 0,3039 Grm. Benzalazin; entsprechend 0,04675 Grm. N_2H_4.

	Berechnet für $(C_6H_5SO_2H)_2N_2H_4$:		Gefunden:
N_2	28	8,86 N	8,97 % N
N_2H_4	32	10,13 N_2H_4	8,73 „ N_2H_4.

β-Naphtylsulfonhydrazid,



Eine Lösung von 10 Grm. β-Naphtylsulfochlorid in wenig Alkohol wird unter Schütteln ziemlich rasch zu 4,6 Grm. Hydrazinhydrat, ebenfalls in wenig Alkohol gelöst, gefügt. Beim Erkalten erstarrt die Masse zu einem Krystallbrei des Hydrazids. Weitere Mengen lassen sich aus der Mutterlauge durch Wasser flockig-weiss fällen. Besser versetzt man jedoch, um ein reineres Produkt zu erreichen, die ursprüngliche, heisse alkoholische Lösung mit Wasser bis zur beginnenden Trübung, woraus dann beim Erkalten β-Naphtylsulfonhydrazid in feinen Nadeln ausfällt. Aus der verdünnten alkoholischen Mutterlauge lassen sich, wie beim Benzolsulfonhydrazid, noch kleinere Mengen des Körpers durch Ausäthern gewinnen. Es empfiehlt sich, bei Darstellung dieses Hydrazids ebenfalls nur mit kleineren Mengen zu arbeiten, wobei man reichlich 90 % Ausbeute erzielt.

Zur Reinigung löst man die Verbindung, ohne lange zu erwärmen, in wenig heissem Alkohol und kühlt sofort nach eingetretener Lösung ab, worauf der Körper allmählich in farb-

losen Nadeln krystallisirt. Diese schmelzen bei 137°—139° unter Gasentwicklung und vorherigem Zusammensintern.

In Wasser ist β-Naphtylsufonhydrazid schwerer löslich und krystallisirt daraus ebenfalls in Nadeln. In Aether, Benzol etc. wird es nur bei Gegenwart von etwas Alkohol in geringer Menge gelöst.

Ammoniakalisches Silbernitrat, Fehling'sche Lösung, sowie Quecksilberoxyd werden schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Stickstoffentwicklung reducirt, ebenso Platinchlorid beim Erwärmen bis zu Platin. Jod erzeugt Stickstoffentwicklung; die Lösung wird jedoch nicht entfärbt.

Durch längeres Kochen mit Wasser wird etwas β-Naphtylsulfinsäure und wenig Di-β-Naphtylsulfonhydrazin gebildet. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure tritt allmähliche Spaltung in β-Naphtylsulfinsäure und Hydrazinsulfat ein. Mit mässig verdünnten Alkalien gekocht, tritt Stickstoffentwicklung auf; es entstehen grössere Mengen von Sulfinsäure und Ammoniak.

0,2629 Grm. gaben, mit $PbCrO_4$ verbrannt, 0,5222 Grm. CO_2 und 0,1116 Grm. H_2O; entsprechend 0,1424 Grm. C und 0,0124 Grm. H.

0,2478 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 26,9 Ccm. N bei 13,5° und 756 Mm.; entsprechend 0,03155 Grm. N.

0,2180 Grm. gaben nach Carius 0,2278 Grm. $BaSO_4$; entsprechend 0,0313 Grm. S.

	Berechnet für $C_{10}H_7SO_2.NHNH_2$:		Gefunden:
C_{10}	120	54,05 C	54,16 % C
H_{10}	10	4,50 H	4,72 „ H
N_2	28	12,61 N	12,73 „ N
S	32	14,42 S	14,36 „ S
O_2	32	14,42 O	14,03 „ O
M	222	100,00	100,00 % .

Einwirkung von Jod auf β-Naphtylsulfonhydrazid.

Gegen Jod verhält sich β-Naphtylsulfonhydrazid ganz analog dem vorhinbeschriebenen Benzolsulfonhydrazid. Beim Eintragen der für die Oxydation zum Di-β-Naphtylsulfonhydrazin berechneten Menge Jod, 1 Mol. J_2 auf 1 Mol. Hydrazid, in die alkoholische Lösung des letzteren, tritt starke Stickstoffentwicklung ein, welche durch Kochen zu Ende geführt wird. Die Lösung wird auch hier nicht entfärbt; es wurden

nur sehr geringe Mengen von Jodwasserstoffsäure nachgewiesen. Aus der vom Jod befreiten Lösung erhält man einen in Wasser nahezu unlöslichen Körper, der aus Alkohol in Blättern krystallisirt und seinem Schmelzpunkt bei 132°, sowie seinem Verhalten gegen alkoholisches Kali nach, durch welch' letzteres β-Naphtylsulfhydrat und β-Naphtylsulfinsäure entstehen, als das bekannte β-Naphtyldisulfid charakterisirt wurde.

0,2 Grm. Hydrazid gaben, mit 0,22 Grm. Jod in alkoholischer Lösung gekocht, 21 Ccm. N bei 14° und 764 Mm.; entsprechend 0,02484 Grm. N.

	Berechnet für $C_{10}H_7SO_2NHNH_2$:		Gefunden:
N_2	28	12,61 N	12,42 % N.

Verhalten des β-Naphtylsulfonhydrazids beim Erhitzen für sich.

Analog dem Verhalten des Benzolsulfonhydrazids wird auch beim Erhitzen des β-Naphtylsulfonhydrazids auf ca. 150° im Oelbad Stickstoff und Wasser gebildet; gleichzeitig tritt Reduction ein.

Es konnte auch hier unter den Reductionsprodukten nur in grösserer Menge das schon bekannte β-Naphtyldisulfid isolirt werden, welches bei 132° schmilzt und beim Erwärmen mit alkoholischem Kali in β-Naphtylsulfhydrat und β-Naphtylsulfinsäure übergeht. Neben diesem mussten, wie oben angeführt wurde, noch geringe Mengen von sauerstoffhaltigen Schwefelverbindungen entstehen, von welchen jedoch nur etwas β-Naphtylsulfinsäure nachzuweisen war.

Der Stickstoff wird auch bei dieser Reaktion völlig abgespalten.

0,2 Grm. Hydrazid gaben, auf ca. 150° erhitzt, 19 Ccm. N bei 10° und 764 Mm.; entsprechend 0,022876 Grm. N.

	Berechnet für $C_{10}H_7SO_2NHNH_2$:	Gefunden:
N_2	12,61 N	11,44 % N.

Salzsaures β-Naphtylsulfonhydrazid, $C_{10}H_7SO_2NHNH_2HCl$.

Das Hydrazid löst sich beim Verreiben mit concentrirter wässriger oder alkoholischer Salzsäure unter geringer Erwärmung auf und scheidet sich beim Verdunsten der Lösung im

Exsiccator als salzsaures Salz in feinen Nadeln ab. Besser erhält man jedoch dieses Salz, indem man zu einer concentrirten alkoholischen Lösung von β-Naphtylsulfonhydrazid alkoholische oder ätherische Salzsäure in geringem Ueberschuss zufügt und die Lösung eindunstet oder mit viel trockenem Aether versetzt. Beim Stehen scheiden sich dann feine Nadelbüschel ab. Diese werden mit Aether gewaschen und schmelzen bei 148°—150° unter starker Gasentwickelung; sie sintern vorher etwas zusammen.

In absolutem Alkohol ist das Salz in der Hitze leicht löslich; in verdünnter wässriger Lösung dissociirt es; das Hydrazid fällt aus. Aus viel concentrirter heisser wässriger Salzsäure krystallisirt es in Nadeln.

0,2950 Grm. gaben, in salpetersäurehaltigem Wasser gelöst, mit $AgNO_3$ gefällt, 0,1766 Grm. AgCl; entsprechend 0,04114 Grm. Cl.

	Berechnet für $C_{10}H_7SO_2NHNH_2HCl$:		Gefunden:
Cl	35,5	13,73 Cl	13,96 % Cl.

Die alkoholische Lösung des β-Naphtylsulfonhydrazids, wie die seines salzsauren Salzes giebt mit alkoholischer oder wässriger Platinchlorwasserstoffsäure versetzt nur schmierige oder pulverige Niederschläge, welche nicht ohne Zersetzung zu erleiden umkrystallisirt werden konnten. Es gelang daher nicht, ein analysenreines Platindoppelsalz zu erhalten.

β-Naphtylsulfonhydrazid-Natrium. $C_{10}H_7SO_2.NNaNH_2$.

Fügt man zu einer alkoholischen Lösung von β-Naphtylsulfonhydrazid die berechnete Menge Natrium in absolutem Alkohol, so scheidet sich sofort unter geringer Erwärmung ein feinpulveriger, gelblicher Niederschlag ab, der abfiltrirt und mit Aether gewaschen, farblos wird. Dieses Salz ist analysenrein, es schmilzt noch nicht bei 275°.

β-Naphtylsulfonhydrazidnatrium ist nur wenig hygroskopisch. In wässeriger Lösung dissociirt es leicht unter Abscheidung des Hydrazids; die Lösung reagirt alkalisch und lässt auch beim Ansäuern das Hydrazid ausfallen.

0,5162 Grm. gaben, mit H_2SO_4 eingedampft, 0,1496 Grm. Na_2SO_4; entsprechend 0,0484 Grm. Na.

	Berechnet für $C_{10}H_7SO_2NNaNH_2$:		Gefunden:
Na	23	9,43 Na	9,38 % Na.

Natrium-β-Naphtylsulfonhydrazid ist in warmem, schwach verdünnntem Alkohol ebenfalls löslich und krystallisirt daraus in glänzenden Blättchen, welche bei ca. 90° unter Zersetzung schmelzen. Die Krystalle lösen sich in wenig Wasser, beim Verdünnen oder Ansäuern der Lösung fällt wieder das Hydrazid aus. Beim Stehen im Exsiccator oder an der Luft verwittern die Krystalle sehr bald und gehen in das vorher beschriebene pulverige Salz über. Wie die Analyse ergab, liegt hier ein leicht verwitterndes Salz mit 1 Mol. Krystallalkohol vor.

0,3944 Grm. gaben, mit H_2SO_4 eingedampft, 0,0978 Grm. Na_2SO_4; entsprechend 0,0317 Grm. Na.

	Berechnet für $C_{10}H_7SO_2NNaNH_2.C_2H_5OH$:		Gefunden:
Na	23	7,93 Na	8,04 % Na.

Benzal-βNaphtylsulfonhydrazin.

$$C_{10}H_7SO_2NHN:CHC_6H_5$$

erhält man, wenn eine wässrige Lösung von β-Naphtylsulfonhydrazid mit der etwa berechneten Menge Benzaldehyd gut durchgeschüttelt wird, in gelblichen Flocken. Derselbe Körper entsteht durch gelindes Erwärmen von berechneten Mengen des Hydrazids und Benzaldehyd in alkoholischer Lösung. Durch Zuspritzen von Wasser bis zur Trübung krystallisirt die Verbindung beim Erkalten aus.

In verdünntem Alkohol löst sich Benzal-β-Naphtylsulfonhydrazin leicht in der Wärme und krystallisirt daraus in farblosen Nadeln, welche bei 150°—152° unter Gasentwicklung nach vorherigem Sintern schmelzen. Es ist in Wasser fast unlöslich, von Aether wird es sehr leicht aufgenommen. Durch Kochen mit verdünnten Säuren wird Benzaldehyd abgespalten; durch längeres Erwärmen mit Alkalien werden übelriechende Zersetzungsprodukte gebildet.

0,3046 Grm. gaben, mit $PbCrO_4$ verbrannt, 0,7566 Grm. CO_2 und 0,1203 Grm. H_2O; entsprechend 0,2064 Grm. C und 0,01337 Grm. H.

0,1982 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 15,6 Ccm. N bei 24,5° und 760,5 Mm.; entsprechend 0,01459 Grm. N.

0,1962 Grm. gaben nach Carius 0,1368 Grm. $BaSO_4$; entsprechend 0,01879 Grm. S.

	Berechnet für $C_{10}H_7SO_2NHN:CHC_6H_5$:		Gefunden:
C_{17}	204	67,88 C	67,76 % C
H_{14}	14	4,24 H	4,39 „ H
N_2	28	8,48 N	8,81 „ N
S	32	9,70 S	9,58 „ S
O_2	32	9,70 O	9,46 „ O
M	310	100,00	100,00 %.

Aceton-β-Naphtylsulfonhydrazin, $C_{10}H_7SO_2NHN:C(CH_3)_2$.

β-Naphtylsulfonhydrazid löst sich schon in der Kälte unter geringer Erwärmung in reinem Aceton auf, besser erhitzt man aber diese Lösung noch bis etwa zum Sieden. Bei vorsichtigem Eindunsten scheidet sich das Produkt krystallinisch aus. Dasselbe wird aus Alkohol, in welchem es leicht löslich ist, umkrystallisirt und bildet glänzende Schuppen, welche unter Gasentwicklung und Zersetzung bei 156°–158° schmelzen und vorher etwas zusammensintern.

In Wasser ist Aceton-β-Naphtylsulfonhydrazin nur sehr schwer löslich, leicht löst es sich in Aceton. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird leicht Aceton abgespalten.

0,2970 Grm. gaben, mit $PbCrO_4$ verbrannt, 0,6464 Grm. CO_2 und 0,1457 Grm. H_2O; entsprechend 0,1764 Grm. C und 0,0162 Grm. H.

0,1168 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 11,2 Ccm. N bei 19° und 761 Mm.; entsprechend 0,012893 Grm. N.

	Berechnet für $C_{10}H_7SO_2NHN:C(CH_3)_2$:		Gefunden:
C_{13}	156	59,54 C	59,38 % C
H_{14}	14	5,34 H	5,49 „ H
N_2	28	10,69 N	11,04 „ N.

Acetyl-β-Naphtylsulfonhydrazin, $C_{10}H_7SO_2NHNH.COCH_3$.

Die Darstellung dieses Körpers ist ganz analog der des Acetylbenzolsulfonhydrazins. Auch hier tritt die Acetylgruppe schon beim Uebergiessen des Hydrazids mit der berechneten Menge kalten Essigsäure-Anhydrids unter starker Erwärmung ein, worauf die Masse zu einem weissen Brei erstarrt. Aus überschüssigem Essigsäure-Anhydrid ist der Körper schwierig zu isoliren. Nachdem man durch Waschen mit Wasser die Säure entfernt hat, wird der Körper aus viel siedendem Alkohol oder Wasser, in welchen beiden Mitteln er schwer löslich

ist, umkrystallisirt. Es setzen sich beim langsamen Erkalten der Lösungen feine, farblose, glänzende Nadelbüschel ab. Vor dem eigentlichen Schmelzen zersintert auch dieses Produkt etwas, wie die meisten der vorherbeschriebenen Körper, und schmilzt dann unter Gasentwicklung bei 208°—209°.

Acetyl-β-Naphtylsulfonhydrazin bildet sich auch beim Kochen des Hydrazids mit Eisessig, wird aber bei zu langem Erwärmen damit leicht zersetzt.

0,2477 Grm. gaben, mit $PbCrO_4$ verbrannt, 0,4940 Grm. CO_2 und 0,1071 Grm. H_2O; entsprechend 0,1347 Grm. C und 0,01189 Grm. H.

0,2496 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 22,7 Ccm. N bei 14° und 763 Mm.; entsprechend 0,026815 Grm. N.

0,2270 Grm. gaben nach Carius 0,2066 Grm. $BaSO_4$; entsprechend 0,02837 Grm. S.

Berechnet für $C_{10}H_7SO_2NHNH.COCH_3$:			Gefunden:
C_{12}	144	54,55 C	54,44 % C
H_{12}	12	4,55 H	4,80 „ H
N_2	28	10,60 N	10,74 „ N
S	32	12,12 S	12,49 „ S
O_3	48	18,18 O	17,53 „ O
M	264	100,00	100,00 %.

Di-β-Naphtylsulfonhydrazin, $C_{10}H_7.SO_2NH.NHSO_2.C_{10}H_7$.

Kocht man eine Lösung von 5 Grm. β-Naphtylsulfonhydrazid in wenig absolutem Alkohol mit der gleichen Menge β-Naphtylsulfochlorid, so krystallisiren aus der conc. Lösung feine Nadeln von Di-β-Naphtylsulfonhydrazin aus, welche nahezu rein sind. Denselben Körper erhält man bei der Einwirkung von 2 Mol. des Sulfochlorids auf 3 Mol. Hydrazinhydrat in wenig Alkohol, wobei starke Erwärmung eintritt. Durch Wasser kann man den Körper, welcher darin sehr schwer löslich ist, aus der alkoholischen Lösung ausspritzen. Beim Umkrystallisiren aus viel Alkohol bilden sich feine Nadeln. Diese fangen bei ca. 180° an sich unter Bräunung zu zersetzen und schmelzen bei ungefähr 215° unter starker Gasentwicklung.

Durch längeres Kochen mit verdünnter Schwefelsäure tritt Spaltung in β-Naphtylsulfonsäure und Hydrazinsulfat ein. In mässig conc. Alkalien löst sich die Verbindung beim Erwärmen auf, beim Kochen damit wird sie allmählich unter Stickstoffentwicklung und Bildung von etwas β-Naphtylsulfonsäure gespalten.

0,2328 Grm. gaben, mit $PbCrO_4$ verbrannt, 0,4976 Grm. CO_2 und 0,0867 Grm. H_2O; entsprechend 0,1356 Grm. C und 0,00964 Grm. H.

0,3082 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 18,9 Ccm. N bei 16,5° und 757 Mm.; entsprechend 0,021897 Grm. N.

0,2065 Grm. gaben nach Carius 0,2297 Grm. $BaSO_4$; entsprechend 0,0316 Grm. S.

Berechnet für $C_{10}H_7SO_2NHNHSO_2C_{10}H_7$:			Gefunden:
C_{20}	240	58,25 C	58,24 % C
H_{16}	16	3,88 H	4,14 „ H
N_2	28	6,79 N	7,10 „ N
S_2	64	15,54 S	15,30 „ S
O_4	64	15,54 O	15,22 „ O
M	412	100,00	100,00 %.

Di-β-Naphtylsulfonhydrazin-Natrium, $C_{10}H_7SO_2NNaNaNSO_2C_{10}H_7$.

Fügt man zu 3 Grm. Di-β-Naphtylsulfonhydrazin in absolutem Alkohol eine alkoholische Lösung von 0,35 Grm. Natrium, so entsteht momentan ein gelblicher, pulvriger Niederschlag, welcher abgesaugt und mit trocknem Alkohol und Aether gewaschen ein schwach gelbliches Pulver bildet. Dasselbe löst sich unter geringer Stickstoffentwicklung in wenig warmem Wasser und krystallisirt daraus in glänzenden, weissen Blättchen. Die Substanz war jedoch, ebenso wie ein unmittelbar aus Di-β-Naphtylsulfonhydrazin und conc. wässriger Natronlauge durch geringes Erwärmen hergestelltes Salz, der Analyse nach nicht frei von Zersetzungsprodukten.

Di-β-Naphtylsulfonhydrazinnatrium schmilzt noch nicht bei 275°; es löst sich nicht ganz klar in kaltem Wasser auf. Mit verdünnten Säuren erhält man aus der Lösung das Dihydrazin zurück.

0,3774 Grm. gaben, mit H_2SO_4 eingedampft, 0,1218 Grm. Na_2SO_4; entsprechend 0,03946 Grm. Na.

Berechnet für $C_{10}H_7SO_2NNaNNaSO_2C_{10}H_7$:			Gefunden:
Na_2	46	10,09 Na	10,45 % Na.

β-Naphtylsulfonazid, $C_{10}H_7SO_2.N_3$.

Säuert man eine Lösung von β-Naphtylsulfonhydrazid in viel Wasser, der man etwas mehr als 1 Mol. Natriumnitrit zugesetzt hat, mit Essigsäure an, so tritt beim Durchschütteln sofort eine milchige Trübung auf: β-Naphtylsulfonazid setzt sich allmählich als gelbliches, in der Kälte erstarrendes Oel, oder bei Anwendung guter Kühlung, unmittelbar in Form von

Flocken oder Nädelchen ab, welche abgesaugt werden. Die Mutterlauge, welche noch etwas Azid suspendirt enthält, wird mit Aether ausgezogen. Man kann die Einwirkung von Natriumnitrit und Essigsäure auch in verdünnter alkoholischer Lösung vornehmen und das gebildete Azid durch Zusatz von Wasser ausfällen.

Zur Reinigung löst man das Azid in Aether, wobei etwas feinpulveriges Di-β-Naphtylsulfonhydrazin zurückbleibt. Die ätherische Lösung des Azids wird mit Sodalösung bis zur schwachalkalischen Reaction und mit wenig Wasser gewaschen, dann über Chlorcalcium getrocknet. Beim Verdunsten des Aethers auf dem Wasserbad hinterbleibt ein zähes, gelbes Oel, welches nur langsam völlig erstarrt. Besser nimmt man das Oel in Ligroïn oder Schwefelkohlenstoff auf, aus welchen Mitteln das Azid beim Stehen in farblosen Nadeln oder dicken, spiessigen Blättern krystallisirt. Auch beim Verdunsten einer alkoholischen Lösung krystallisirt das Azid in weissen Blättchen. Die Krystalle schmelzen bei 44°—46° unter schwacher Gasentwicklung, bei weiterem Erhitzen wird die Gasentwicklung etwas lebhafter, doch tritt keine Explosion ein. Dagegen verpufft β-Naphtylsulfonazid lebhaft beim Erhitzen über freier Flamme oder bei Berührung mit einem heissen Platinspatel. Es ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Ligroïn, Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Mit Wasserdämpfen ist es nur wenig flüchtig, an der Luft verdunstet es sehr langsam.

Nur bei anhaltendem Kochen des Azids mit mässig verdünnten Säuren oder Alkalien tritt Spaltung ein in Stickstoffalkali und β-Naphtylsulfonsäuresalz.

Beim Erhitzen des Azids mit absolutem Alkohol oder Wasser im geschlossenen Rohr auf 100° war nach 5 Stunden noch keine Veränderung eingetreten. Ebenso blieb es bei längerem Kochen mit Brom in Chloroformlösung unverändert.

0,5064 Grm. gaben, mit $PbCrO_4$ verbrannt, 0,9522 Grm. CO_2 und 0,1513 Grm. H_2O; entsprechend 0,2598 Grm. C und 0,0168 Grm. H.

0,2936 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 46,5 Ccm. N bei 18° und 758 Mm.; entsprechend 0,05357 Grm. N.

	Berechnet für $C_{10}H_7SO_2N_3$:		Gefunden:
C_{10}	120	51,50 C	51,30 % C
H_7	7	3,01 H	3,31 „ H
N_3	42	18,03 N	18,25 „ N.

Reduction des β-Naphtylsulfonazids.

Durch die Einwirkung von Zinkstaub und Eisessig in der Kälte wird das eben beschriebene Azid analog dem Benzolsulfonazid in das schon bekannte Amid der β-Naphtylsulfonsäure übergeführt, wobei nebenher Stickstoff und kleinere Mengen von Hydrazin und Ammoniak entstehen. Das Azid wurde zu dem Zweck in Aether gelöst, die Lösung mit ziemlich viel Eisessig und unter gelinder Kühlung mit einem grossen Ueberschuss an Zinkstaub versetzt und ca. 24 Stunden lang stehen gelassen. Hierauf wurde die ätherische Lösung abgesaugt und der Rückstand mit etwas Alkohol ausgezogen. Beim Verdunsten dieser Lösung erhält man einen weissen Körper, der aus Alkohol in Blättchen krystallisirt und bei 216° schmilzt.

0,2314 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 13,8 Cem. N bei 18° und 760 Mm.; entsprechend 0,01594 Grm. N.

	Berechnet für $C_{10}H_7SO_2NH_2$:		Gefunden:
N	14	6,76 N	6,89 % N.

Versuche zur Darstellung von Sulfinsäure-Hydraziden.

Benzolsulfinsäure-Aethylester und Hydrazinhydrat.

Der nach der Methode von Otto und Rössing[1]) durch Einwirkung von Chlorkohlensäure-Aethylester auf benzolsulfinsaures Natrium dargestellte Ester bildete, unter den verschiedensten Bedingungen mit Hydrazinhydrat behandelt, kein Benzolsulfinhydrazid, sondern wurde durch das Hydrazin grösstentheils zu Phenyldisulfid reducirt, oder bei kürzerer Einwirkung in der Kälte einfach verseift.

1 Mol. Benzolsulfinsäure-Ester wurde mit der berechneten Menge Hydrazinhydrat sowohl im geschlossenen Rohr längere Zeit auf 100°, oder am Rückflusskühler mit oder ohne Zusatz von Alkohol gekocht. Es entsteht dabei viel Stickstoff. Nach dem Erkalten erstarrt die Masse zu einem weissen Krystallbrei, der aus Alkohol oder Aether, worin er sehr leicht löslich ist, in feinen Nadeln auskrystallisirt, welche bei 61° schmelzen. Durch Kochen mit alkoholischem Kali gehen dieselben in Thiophenol und Benzolsulfinsäure über.

[1]) Ber. 18, 2495 u. 26, 309.

Bei gewöhnlicher Temperatur bildet Benzolsulfinsäureester mit Hydrazinhydrat nach längerem Schütteln eine Art Emulsion, die allmählich Gasblasen entwickelt und theilweise fest wird. Auch der hierbei entstehende Körper erwies sich als Phenyldisulfid, nebenher entstehen kleinere Mengen Benzolsulfinsäure.

0,3123 Grm. des bei 61° schmelzenden Körpers gaben, mit $PbCrO_4$ verbrannt, 0,7585 Grm. CO_2 und 0,1311 Grm. H_2O; entsprechend 0,2068 Grm. C und 0,0146 Grm. H.

	Berechnet für $(C_6H_5)_2S_2$:		Gefunden:
C_{12}	144	66,06 C	66,22 % C
H_{10}	10	4,59 H	4,67 „ H

β-Naphtylsulfinsäure-Methylester und Hydrazinhydrat.

β-Naphtylsulfinsäure-Methylester wurde durch Einwirkung von Chlorkohlensäuremethylester auf β-naphtalinsulfinsaures Natrium nach den Angaben von Otto und Rössing[1]) dargestellt, doch gelang es bei wiederholten Versuchen nicht, denselben zum Krystallisiren zu bringen.

Lässt man berechnete Mengen Hydrazinhydrat bei gewöhnlicher Temperatur auf diesen Ester unter Schütteln einwirken, so bilden sich beim Stehen allmählich Gasblasen, und die Masse wird unter Abscheidung eines festen Körpers zähe. Saugt man diesen Körper ab, so bildet er nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol Blättchen oder Nadeln, welche bei 132°—133° schmelzen. Beim Kochen mit alkoholischem Kali geben dieselben β-Naphtylsulfonhydrat, $C_{10}H_7SH$, und β-Naphtylsulfinsäure, $C_{10}H_7SO_2H$. Der Körper ist daher das schon bekannte β-Naphtyldisulfid, $(C_{10}H_7)_2S_2$. Das bei der Reaction entweichende Gas wurde als Stickstoff erkannt; somit ist die Reduction der Sulfogruppe an Stelle der Bildung von β-Naphtylsulfinhydrazid erfolgt. Auch in alkoholischer Lösung erleidet der β-Naphtylsulfinsäureester durch Hydrazinhydrat in der Kälte wie in der Wärme Reduction unter Bildung von Disulfid.

0,2163 Grm. gaben, mit $PbCrO_4$ verbrannt, 0,5959 Grm. CO_2 und 0,0877 Grm. H_2O; entsprechend 0,1635 Grm. C und 0,00975 Grm. H.

	Berechnet für $(C_{10}H_7)_2S_2$:		Gefunden:
C_{20}	240	75,47 C	75,59 % C
H_{14}	14	4,40 H	4,51 „ H.

Abgeschlossen Kiel, Juli 1895.

[1]) Dies. Journ. [2] 47, 157.

Hydrazide und Azide organischer Säuren;

von

Th. Curtius.

XV. Abhandlung.

41. Die Hydrazide der m- und p-Brombenzoësäure;

von

E. Portner.[1])

m-Brombenzhydrazid,

$C_6H_4\begin{cases}Br\ (1)\\ CO.NHNH_2\ (3).\end{cases}$

Die Substanz wurde nach der Vorschrift für Benzhydrazid[2]) aus m-Brombenzoësäureester und Hydrazinhydrat bereitet. Die Ausbeute betrug bis zu 98 % der Theorie.

m-Brombenzhydrazid bildet lange, seidenglänzende, anisotrope, farblose, zu Büscheln vereinigte Nadeln, welche bei 151° schmelzen. Dieselben sind leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in heissem, fast unlöslich in kaltem Wasser; von Aether, Chloroform und Benzol werden sie so gut wie gar nicht aufgenommen; bei einiger Vorsicht lassen sie sich aus verdünnter Schwefelsäure unzersetzt umkrystallisiren.

m-Brombenzhydrazid besitzt stark reduzirende Eigenschaften; Fehling'sche Lösung, namentlich ammoniakalische Silberlösung werden in der Kälte leicht reducirt.

0,1611 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,0548 Grm. H_2O und 0,2316 Grm. CO_2; entsprechend 0,0061 Grm. H und 0,0631 Grm. C.

0,1500 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 21° und 762 Mm. 17,0 Ccm. N; entsprechend 0,01941 Grm. N.

0,1219 Grm. gaben nach Carius 0,1051 Grm. AgBr; entsprechend 0,0447 Grm. Br.

---

[1]) Vergl. Eduard Portner, „Ueber die Hydrazide und Azide der m- und p-Brombenzoësäure", Inaug.-Dissertation, Kiel 1896; Druck von Schmidt u. Klaunig. NB. Die Dissertation enthält überaus zahlreiche, falsche analytische Daten; ich kann die Abhandlung daher an dieser Stelle nur in sehr rudimentärem Auszuge zur Veröffentlichung geben.

Th. Curtius.

[2]) Dies. Journ. [2] **50**, 295.

	Berechnet für $C_6H_4BrCONHNH_2$:		Gefunden:
C_7	84	39,07 C	39,20 % C
H_7	7	3,26 H	3,78 „ H
N_2	28	13,02 N	12,94 „ N
Br	80	37,21 Br	36,67 „ Br
O	16	7,44 O	7,41 „ O
M	215	100,00	100,00 %.

Salzsaures m-Brombenzhydrazid,

$$C_6H_4\begin{cases}Br\ (1)\\ CO.NHNH_2HCl\ (3).\end{cases}$$

1 Grm. m-Brombenzhydrazid wurde in 5 Ccm. Alkohol gelöst und in 5 Ccm. konzentrirte wässerige Salzsäure gegossen. Sofort schied sich ein weisser, krystallinischer Niederschlag ab, welcher nach einiger Zeit abgesaugt und aus wenig salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt wurde. Salzsaures m-Brombenzhydrazid bildet kleine, in Wasser und Alkohol spielend leicht lösliche Täfelchen, die gegen 248° unter Gasentwicklung schmelzen.

0,1386 Grm. gaben, in salpetersäurehaltigem Wasser gelöst, nach Zusatz von $AgNO_3$ 0,0765 Grm. AgCl; entsprechend 0,01892 Grm. Cl.

	Berechnet für $C_6H_4BrCONHNH_2HCl$:		Gefunden:
Cl	35,5	14,12 Cl	13,66 % Cl.

Natrium-m-Brombenzhydrazid,

$$C_6H_4\begin{cases}Br\ (1)\\ CO.NNaNH_2\ (3).\end{cases}$$

m-Brombenzhydrazid wurde in wenig absolutem Alkohol gelöst und mit der berechneten Menge metallischen Natriums in alkoholischer Lösung versetzt. Auf Zusatz von einem Ueberschuss trocknen Aethers schied sich das Natriumsalz nach 24 Stunden krystallinisch aus; es bildet kleine Täfelchen, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind.

0,1255 Grm. gaben, mit verdünnter Schwefelsäure zur Trockne verdampft, 0,0358 Grm. Na_2SO_4; entsprechend 0,0116 Grm. Na.

	Berechnet für $C_6H_4BrCONNaNH_2$:		Gefunden:
Na	23	9,70 Na	9,25 % Na.

Acetyl-m-Brombenzhydrazid,

$$C_6H_4\begin{cases}Br\ (1)\\ CONHNHCOCH_3\ (3).\end{cases}$$

m-Brombenzhydrazid löst sich in Essigsäureanhydrid unter heftiger Wärmeentwicklung auf. Nach dem Abkühlen erstarrt die Flüssigkeit zu einem krystallinischen Brei, welcher abgesaugt und aus heissem verdünnten Alkohol umkrystallisirt wird.

Farblose, seidenglänzende, spitze Prismen vom Schmelzpunkt 169°, die in Wasser, Aether und Chloroform schwer, in absolutem Alkohol leicht löslich sind. Durch Kochen mit absolutem Alkohol bleibt Acetyl-m-Brombenzhydrazid unverändert.

0,2966 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,4573 Grm. CO_2 und 0,1159 Grm. H_2O; entsprechend 0,1247 Grm. C und 0,0129 Grm. H.

0,1545 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 15,3 Ccm. N bei 23° und 760 Mm.; entsprechend 0,0172 Grm. N.

Berechnet für $C_6H_4BrCONHNHCOCH_3$:			Gefunden:
C_9	108	42,02 C	42,04 % C
H_9	9	3,50 H	4,34 „ H
N_2	28	10,89 N	11,13 „ N.

Benzal-m-Brombenzhydrazin, $C_6H_5CH:NNHCOC_6H_4Br$.

Aequimolekulare Mengen Benzaldehyd und m-Brombenzhydrazid wurden in wässeriger Lösung in einer Stöpselflasche längere Zeit kräftig durchgeschüttelt. Nach einiger Zeit setzten sich schneeweisse Flocken des Condensationsproduktes ab. Dieselben wurden abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und aus siedendem Alkohol umkrystallisirt.

Benzal-m-Brombenzhydrazin bildet prächtige, lange, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 105°. Es ist sehr schwer löslich in heissem Wasser, leichter in Aether, leicht löslich in Alkohol und in Chloroform. Durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren zerfällt es glatt in seine Componenten, wie durch den auftretenden Geruch nach Benzaldehyd und durch Bestimmung des Schmelzpunktes der rückständigen m-Brombenzoësäure nachgewiesen wurde.

0,1419 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2901 Grm. CO_2 und 0,0501 Grm. H_2O; entsprechend 0,0791 Grm. C und 0,00557 Grm. H.

0,1079 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 9,0 Ccm. N bei 21° und 759 Mm.; entsprechend 0,0102 Grm. N.

	Berechnet für $C_6H_5CH{:}NNHCOC_6H_4Br$:		Gefunden:
C_{14}	168	55,44 C	55,76 % C
H_{11}	11	3,63 H	3,88 „ H
N_2	28	9,24 N	9,45 „ N.

o-Oxybenzal-m-Brombenzhydrazin,

$$C_6H_4\begin{cases}OH\ (1)\\ CH.NNHCOC_6H_4Br\ (2).\end{cases}$$

Wurde durch Schütteln äquimolekularer Mengen von m-Brombenzhydrazid und Salicylaldehyd gewonnen. Es bildet schöne, farblose, zu feinen Büscheln vereinigte Nadeln vom Schmelzpunkt 192°. Seine Löslichkeitsverhältnisse und sein Verhalten entsprechen denen des Benzal-m-Brombenzhydrazids.

0,0572 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 4,6 Ccm. N bei 21° und 745 Mm.; entsprechend 0,00513 Grm. N.

	Berechnet für $C_6H_4OHCH{:}NNHCOC_6H_4Br$:		Gefunden:
N_2	28	8,78 N	8,97 % N.

Aceton-m-Brombenzhydrazin,

$$\begin{matrix}CH_3\\ CH_3\end{matrix}\!\!>\!C{:}NNHCOC_6H_4Br.$$

m-Brombenzhydrazid löst sich in Aceton leicht auf. 4 Grm. der Snbstanz wurden in der äquimolekularen Menge Aceton gelöst, worauf sich aus der Lösung bald prächtige kleine Nadeln von Aceton-m-Brombenzhydrazin auszuscheiden begannen. Dieselben wurden abfiltrirt und aus Aceton umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt liegt bei 88,5°. Bei einem Versuch, das Produkt aus Alkohol umzukrystallisiren, schied sich nach dem Erkalten reines m-Brombenzhydrazid vom Schmelzpunkt 151° wieder aus; durch Kochen mit Alkohol wird also Aceton abgespalten und Hydrazid wiedergewonnen.

Dieselbe Zersetzung wird noch leichter durch verdünnte Säuren hervorgerufen; dagegen lässt sich das Acetonhydrazin aus Chloreform unverändert umkrystallisiren.

0,1597 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2765 Grm. CO_2 und 0,0656 Grm. H_2O; entsprechend 0,0754 Grm. C und 0,0073 Grm. H.

0,1686 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 16,0 Ccm. N bei 20° und 764 Mm.; entsprechend 0,0184 Grm. N.

	Berechnet für $(CH_3)_2C{:}NNHCOC_6H_4Br$:		Gefunden:
C_{10}	120	47,06 C	47,29 % C
H_{11}	11	4,31 H	4,56 „ H
N_2	28	10,98 N	10,90 „ N.

Di-m-Brombenzoylhydrazin, $C_6H_4BrCONHNHCOC_6H_4Br$.

3 Grm. m-Brombenzhydrazid wurden in wenig Alkohol gelöst und die berechnete Menge (1,8 Grm.) Jod hinzugesetzt. Schon bei gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade trat heftige Stickstoffentwicklung auf; die Reaktion wurde durch weiteres Erwärmen zu Ende geführt; nach ca. $1^1/_2$ Stunden war die Farbe des Jods vollständig verschwunden. Jetzt wurde zu der Flüssigkeit ein Ueberschuss von Wasser gesetzt, wobei sich das Produkt in weissen Flocken abschied. Dasselbe wurde abgesaugt, zur Entfernung des etwa nicht angegriffenen Hydrazids mit heissem Wasser ausgewaschen und aus Eisessig umkrystallisirt.

Di-m-Brombenzoylhydrazin bildet sehr kleine, glänzende Nadeln, die bei 265° schmelzen. Es ist fast unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform; schwer löslich in heissem Wasser, leichter in heissem Alkohol und Eisessig und wird aus alkoholischer Lösung durch Wasser gefällt. In heisser alkoholischer Kalilauge löst sich Di-mBrombenzhydrazin auf, wird aber durch Zusatz von Wasser unverändert wieder abgeschieden.

0,0653 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,1002 Grm. CO_2 und 0,0176 Grm. H_2O; entsprechend 0,02732 Grm. C und 0,00196 Grm. H.

0,0808 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 5,0 Ccm. N bei 22° und 761 Mm.; entsprechend 0,00567 Grm. N.

Berechnet für $C_6H_4BrCONHNHCOC_6H_4Br$:			Gefunden:
C_{14}	168	42,21 C	41,84 % C
H_{10}	10	2,52 H	3,00 „ H
N_2	28	7,04 N	7,01 „ N.

Di-m-Brombenzhydrazin ist in verdünnter Mineralsäure wenig löslich, durch anhaltendes Kochen damit wird es in 2 Mol. m-Brombenzoësäure und 1 Mol. Hydrazinsalz gespalten.

Versuch I. 0,415 Grm. Substanz wurden im Einschmelzrohr mit 2 Ccm. concentrirter wässriger Salzsäure 4 Stunden lang auf 125° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Inhalt mit Wasser verdünnt, die abgeschiedene m-Brombenzoësäure auf ein gewogenes Filter gebracht, im Trockenschrank getrocknet und bestimmt. Erhalten wurden 0,397 Grm. $C_6H_4BrCOOH$.

Gefunden: 0,397 Grm. Brombenzoësäure; berechnet: 0,419 Grm.

Versuch II. Um etwa bei der Spaltung entstandenes m-Bromanilin nachzuweisen, welches auf eine Umlagerung des Dihydrazids $C_6H_4BrCONHNHCOC_6H_4Br$ in ein isomeres von der Konstitution $C_6H_4BrNHCOCONHC_6H_4Br$ schliessen liesse, wurde der Versuch I insofern geändert, dass 0,5 Grm. Di-m-Brombenzoylhydrazin in einem geschlossenen Rohr mit concentrirter Salzsäure bei 125° gespalten wurden, die salzsaure Lösung aber unverdünnt über Glaswolle von der m-Brombenzoësäure und dem in concentrirter Salzsäure unlöslichen Hydrazinchlorhydrat abfiltrirt wurde. Etwa entstandenes m-Bromanilin musste in der salzsauren Lösung enthalten sein. Letztere wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht und der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Im Destillat konnte keine Spur m-Bromanilin nachgewiesen werden.

m-Brombenzazid, $C_6H_4\begin{cases}Br\ (1)\\ CO.N_3\ (3).\end{cases}$

5 Grm. m-Brombenzhydrazid wurden in heissem Wasser gelöst, auf Zimmertemperatur abgekühlt, etwas mehr als die berechnete Menge Natriumnitrit zugesetzt, und die Flüssigkeit mit Essigsäure angesäuert. Sofort trübte sich die Lösung unter Ausscheidung eines farblosen Oeles. Da dasselbe auch durch Abkühlen nicht krystallinisch wurde, musste die Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt werden. Die ätherische Lösung wurde wiederholt mit Wasser ausgewaschen und über Chlorcalcium mehrere Tage lang getrocknet. Nach dem Verdunsten des Aethers im Vacuum hinterblieb das Azid als farbloses Oel, welches auf keine Weise zum Erstarren gebracht werden konnte. Die Ausbeute war nahezu quantitativ.

m-Brombenzazid besitzt einen starken, unerträglichen, zu Thränen reizenden Geruch; es explodirt beim Erhitzen im Reagenzglas unter heftiger Detonation. Auf Platinblech in die Flamme gebracht, verbrennt das Azid lebhaft unter Bildung weisser Dämpfe; mit Wasserdämpfen ist es partiell unzersetzt flüchtig.

m-Brombenzazid ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton und Chloroform, dagegen unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren.

0,2975 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 45,5 Ccm. N bei 16° und 762 Mm.; entsprechend 0,05319 Grm. N.

0,3011 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 46,4 Ccm. N bei 13° und 773 Mm.; entsprechend 0,055583 Grm. N.

	Berechnet für $C_6H_4BrCON_3$:		Gefunden: 1.	2.
N_3	42	18,58 N	17,87 N	18,46 % N.

Bestimmungen der Molekulargrösse von m-Brombenzazid durch Erniedrigung des Erstarrungspunktes von 18,2 Grm. Benzol.

Angewandte Substanz	Procentgehalt der Lösung	Erstarrungspunkt des Benzols	Erstarrungspunkt der Lösung	Beobachtete Depression
0,8066 Grm.	4,43	2,82°	1,82°	1,00°
1,2773 Grm.	7,02	2,82°	1,26°	1,56°

	Berechnet für $C_6H_4BrCON_3$:	Gefunden: 1.	2.
M	226	217	221.

m-Dibromdiphenylharnstoff, $CO\begin{matrix}NH.C_6H_4Br\\NH.C_6H_4Br\end{matrix}$.

5 Grm. m-Brombenzazid wurden in einem Kölbchen mit 100 Grm. Wasser übergossen und mehrere Stunden lang am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Schon bei gelindem Erwärmen beginnt heftige Gasentwicklung unter Abscheidung eines in Wasser unlöslichen weissen Körpers. Derselbe wurde abfiltrirt und aus heissem, verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

m-Dibromdiphenylharnstoff bildet lange, farblose, prächtig seideglänzende, anisotrope Prismen, die im polarisirten Licht schiefe Auslöschung zeigen und bei 262° schmelzen. In Wasser, Aether, Chloroform und Benzol ist der Körper so gut wie unlöslich, in kaltem Alkohol ist derselbe schwer, in heissem leichter löslich. In kalten concentrirten Säuren löst sich m-Dibromdiphenylharnstoff auf, wird aber durch Zusatz von Wasser unverändert abgeschieden, wie durch die Bestimmung des Schmelzpunktes festgestellt wurde. Durch Kochen mit Säuren, noch leichter durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 120°—130° wird Dibromdiphenylharnstoff in m-Bromanilin und Kohlensäure gespalten.

Er ist unzersetzt flüchtig und sublimirt in kleinen, schönen Nadeln.

0,2500 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3849 Grm. CO_2 und 0,0691 Grm. H_2O; entsprechend 0,10495 Grm. C und 0,0077 Grm. H.

0,0874 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 6,0 Ccm. N bei 13° und 772 Mm.; entsprechend 0,007205 Grm. N.

0,2122 Grm. gaben nach Carius 0,2140 Grm. AgBr; entsprechend 0,09107 Grm. Br.

	Berechnet für $(C_6H_4BrNH)_2CO$:		Gefunden:
C_{13}	156	42,16 C	41,98 % C
H_{10}	10	2,70 H	3,07 „ H
N_2	28	7,57 N	8,24 „ N
Br	160	43,24 Br	42,92 „ Br
O	16	4,33 O	3,79 „ O
M	370	100,00	100,00 %.

1,21 Grm. m-Dibromdiphenylharnstoff wurde mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohr ca. 8 Stunden lang auf 180° erhitzt. Nach dem Oeffnen entwich Kohlensäure; der Inhalt wurde in ein gewogenes Schälchen gespült und auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Erhalten wurden 1,31 Grm. salzsaures m-Bromanilin, berechnet 1,35 Grm.

Um das m-Bromanilin zu identificiren, wurde das salzsaure Salz in Wasser gelöst, die Base durch Zusatz von Alkali in Freiheit gesetzt, mit Wasserdampf überdestillirt, mit Aether ausgezogen, getrocknet und der Destillation unterworfen. Das Destillat erstarte zu farblosen Krystallen, welche bei 18° schmolzen und bei 251° unzersetzt siedeten.

0,2501 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 17,9 Ccm. N bei 13° und 751 Mm.; entsprechend 0,0209 Grm. N.

	Berechnet für $C_6H_4Br.NH_2$:		Gefunden:
N	14	8,14 N	8,36 % N.

m-Bromphenylcarbaminsäureäthylester,

$$C_6H_4\begin{cases}Br\ (1)\\ NH.CO_2C_2H_5\ (3).\end{cases}$$

5 Grm. sorgfältig getrocknetes m-Brombenzazid wurden in einem Kölbchen mit 100 Grm. über entwässertem Kupfervitriol getrocknetem, absolutem Alkohol übergossen und am Rückflusskühler auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Schon bei gelindem Erwärmen trat heftige Stickstoffentwicklung ein; die

Reaction wurde durch mehrstündiges Erhitzen beendigt, der überschüssige Alkohol auf dem Wasserbade abdestillirt und das zurückbleibende gelbe Oel der fraktionirten Destillation im Vacuum unterworfen. Es destillirte ein Oel über, welches sich beim Aufbewahren trübte unter Ausscheidung von kleinen Mengen Dibromdiphenylharnstoff. Auf Zusatz von Aether blieb letzterer ungelöst zurück. Die ätherische Lösung wurde nochmals fraktionirt, worauf das überdestillirte Urethan immer wieder Spuren von Harnstoff abschied. Wie auch die Analyse zeigt, konnte daher die Verbindung nicht ganz rein erhalten werden.

Das gewonnene Produkt bildete ein farbloses, dickflüssiges, schweres Oel, welches unter 17 Mm. Druck bei 193°—194° ziemlich unzersetzt siedete; mit Wasserdämpfen ist es flüchtig, in Alkohol, Aceton und Aether äusserst leicht löslich, in Wasser unlöslich.

0,2145 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3461 Grm. CO_2 und 0,0813 Grm. H_2O; entsprechend 0,0944 Grm. C und 0,00905 Grm. H.

0,4836 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 26,0 Ccm. N bei 14° und 769 Mm.; entsprechend 0,03096 Grm. N.

	Berechnet für $C_6H_4BrNHCO_2C_2H_5$:		Gefunden:
C_9	108	44,27 C	44,00 % C
H_{10}	10	4,09 H	4,22 „ H
N	14	5,74 N	6,40 „ N.

Das Urethan zerfällt schon beim Kochen mit Säuren, noch leichter beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 120°, in seine Componenten.

0,550 Grm. wurden mit 2 Ccm. concentrirter Salzsäure 4 Stunden lang im Einschmelzrohr auf 120° erhitzt. Nach dem Oeffnen entwich Kohlensäure. Der Röhreninhalt wurde in ein gewogenes Schälchen gespült, zur Trockne verdampft und gewogen. Es wurden erhalten 0,431 Grm. salzsaures m-Bromanilin, berechnet 0,470 Grm.

m-Bromphenylcarbaminsäuremethylester,

$$C_6H_4\begin{cases}Br\ (1)\\ NH.CO_2CH_3\ (3).\end{cases}$$

Dieser Körper konnte analog dem Aethylester aus m-Brombenzazid und absolutem Methylalkohol nicht in ganz reinem Zustande gewonnen werden. Das erhaltene Produkt bildete eine

fast farblose, dicke, ölige Flüssigkeit, die unter 75 Mm. Druck bei 165°—167° siedete. Seine Löslichkeitsverhältnisse und sein Verhalten gegen Säuren entsprachen der Aethylverbindung.

0,4007 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 21,4 Ccm. N bei 15° und 765 Mm.; entsprechend 0,02528 Grm. N.

	Berechnet für $C_6H_4BrNHCO_2CH_3$:		Gefunden:
N	14	6,09 N	6,31 % N.

p-Brombenzhydrazid,

$$C_6H_4\begin{cases}Br\ (1)\\ CO.NHNH_2\ (4).\end{cases}$$

p-Brombenzhydrazid wurde wie die m-Verbindung bereitet. Es bildet lange, farblose, anisotrope Prismen, welche bei 164° schmelzen. Es ist in heissem Wasser noch schwerer löslich als m-Brombenzhydrazid, dagegen leicht löslich in Alkohol. Auch p-Brombenzhydrazid reducirt Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silbernitratlösung schon in der Kälte.

0,1211 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,1719 Grm. CO_2 und 0,0404 Grm. H_2O; entsprechend 0,0469 Grm. C und 0,0045 Grm. H.

0,1276 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 15,6 Ccm. N bei 13° und 744 Mm.; entsprechend 0,01804 Grm. N.

0,3601 Grm. gaben nach Carius 0,3121 Grm. AgBr; entsprechend 0,1328 Grm. Br.

	Berechnet für $C_6H_4BrCONHNH_2$:		Gefunden:
C_7	84	39,07 C	38,71 % C
H_7	7	3,26 H	3,70 „ H
N_2	28	13,02 N	14,14 „ N
Br	80	37,21 Br	36,89 „ Br
O	16	7,44 O	6,56 „ O
M	215	100,00	100,00 %.

Salzsaures p-Brombenzhydrazid,

$$C_6H_4\begin{cases}Br\ (1)\\ CONHNH_2HCl\ (4).\end{cases}$$

1 Grm. p-Brombenzhydrazid wurde in 5 Ccm. Alkohol gelöst und in 5 Ccm. concentrirte Salzsäure gegossen; sofort begann die Ausscheidung eines weissen, krystallinischen Niederschlages, welcher nach einiger Zeit abgesaugt und aus wenig Wasser umkrystallisirt wurde.

Das salzsaure p-Brombenzhydrazid bildet kleine, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Nadeln, die starken Glanz besitzen und bei 262° schmelzen.

0,2148 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 21,9 Ccm. N bei 755 Mm. und 23°; entsprechend 0,02459 Grm. N.

	Berechnet für $C_6H_4BrCONHNH_2HCl$:		Gefunden:
N_2	28	11,14 N	11,45 % N.

Aceton-p-Brombenzhydrazin,

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C{:}NNHCOC_6H_4Br.$$

1 Grm. p-Brombenzhydrazid wurde in der äquimolekularen Menge Aceton gelöst; nach einiger Zeit begann die Ausscheidung prächtiger langer Nadeln, welche abfiltrirt und aus Aceton umkrystallisirt wurden; der Schmelzpunkt lag bei 194,5°. Durch Kochen mit Alkohol und verdünnten Säuren wird Aceton-p-Brombenzhydrazin in seine Komponenten gespalten.

0,0512 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 5,1 Ccm. N bei 23° und 755 Mm.; entsprechend 0,005745 Grm. N.

	Berechnet für $(CH_3)_2C{:}NNHCOC_6H_4Br$:		Gefunden:
N_2	28	10,98 N	11,22 % N.

Benzal-p-Brombenzhydrazin, $C_6H_5CH{:}NNHCOC_6H_4Br$.

5 Grm. p-Brombenzhydrazid wurden in der genügenden Menge Wasser gelöst und mit der berechneten Menge Benzaldehyd so lange geschüttelt, bis der sofort entstandene flockige Niederschlag sich vollkommen klar absetzte. Derselbe wurde abfiltrirt, ausgewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Benzal-p-Brombenzhydrazin bildet farblose, seidenglänzende, lange Prismen vom Schmelzpunkt 235°. Es ist leicht löslich in Alkohol, schwer in heissem Wasser und Aether. Durch Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt Benzal--Brombenzhydrazin glatt in seine Componenten.

0,3125 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,6380 Grm. CO_2 und 0,1122 Grm. H_2O; entsprechend 0,1740 Grm. C und 0,0125 Grm. H.

	Berechnet für $C_6H_5CH{:}NNHCOC_6H_4Br$:		Gefunden:
C_{14}	168	55,44 C	55,68 % C
H_{11}	11	3,63 H	4,00 „ H.

p-Brombenzazid, $C_6H_4\begin{cases}Br\ (1)\\ CO.N_3\ (4).\end{cases}$

5 Grm. p-Brombenzhydrazid wurden in ca. 2 Lit. Wasser gelöst, auf Zimmertemperatur abgekühlt, und zu der Lösung etwas mehr als die berechnete Menge ($1^1/_2$ Mol.) Natriumnitrit gesetzt. Nach dem Ansäuern mit Essigsäure trübte sich die Flüssigkeit sofort unter Abscheidung eines weissen Niederschlages, der bei kräftigem Schütteln sich vollständig klar absetzte. Derselbe wurde abgesaugt, mit Eiswasser ausgewaschen und auf einem Thonteller im Exsiccator getrocknet.

p-Brombenzazid krystallisirt aus Aceton in farblosen Tafeln vom Schmelzpunkt 46°. Dieselben sind anisotrop, zeigen im polarisirten Licht nur schiefe Auslöschung und gehören daher vielleicht dem asymmetrischen System an. p-Brombenzazid ist in Wasser absolut unlöslich, dagegen sehr leicht löslich in Aceton, Alkohol und Aether; es ist mit Wasserdämpfen partiell unzersetzt flüchtig. Analog dem m-Brombenzazid besitzt auch die Paraverbindung einen zu Thränen reizenden Geruch; im geschlossenen Röhrchen erhitzt, explodirt sie heftig, jedoch erst bei einer Temperatur, die beträchtlich über der des Schmelzpunktes liegt.

0,1671 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 26,2 Ccm. N bei 18° und 760 Mm.; entsprechend 0,03085 Grm. N.

	Berechnet für $C_6H_4BrCON_3$:		Gefunden:
N_3	42	18,58 N	18,11 % N.

p-Bromphenylcarbaminsäureäthylester,

$C_6H_4\begin{cases}Br\ (1)\\ NH.CO_2C_2H_5\ (4).\end{cases}$

5 Grm. trockenes p-Brombenzazid wurden mit etwa 50 Grm. absolutem Aethylalkohol am Rückflusskühler auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis die anfangs eingetretene stürmische Gasentwicklung nachgelassen hatte; der Alkohol wurde abdestillirt, der Rückstand aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

p-Bromphenylcarbaminsäureäthylester bildet weisse, lange Nadeln vom Schmelzpunkt 81°, die leicht löslich in Alkohol und Aether, in Wasser unlöslich sind.

0,1490 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 7,8 Ccm. N bei 16° und 760 Mm.; entsprechend 0,00912 Grm. N.

	Berechnet für $C_6H_4BrNHCO_2C_2H_5$:		Gefunden:
N	14	5,74 N	6,12 % N.

0,53 Grm. Urethan wurden in einem Einschmelzrohr mit concentrirter Salzsäure mehrere Stunden lang auf 150° erhitzt. Nach dem Oeffnen entwich Kohlensäure, der Röhreninhalt wurde in ein gewogenes Schälchen gespült, zur Trockne verdampft und gewogen. Erhalten wurden 0,32 Grm. salzsaures p-Bromanilin, berechnet 0,45 Grm.

Um die Identität des p-Bromanilins nachzuweisen, wurde dasselbe durch Zusatz von Natronlauge in Freiheit gesetzt, abfiltrirt, einmal aus Alkohol umkrystallisirt und sein Schmelzpunkt bestimmt; derselbe lag bei 62°.

p-Bromphenylcarbaminsäuremethylester,

$$C_6H_4\begin{cases}Br\ (1)\\ NH.CO_2CH_3\ (4).\end{cases}$$

Dieser Körper wurde ganz analog dem vorigen aus p-Brombenzazid und absolutem Methylalkohol gewonnen. Er ist in seinen Eigenschaften und Löslichkeitsverhältnissen dem entsprechenden Aethylurethan täuschend ähnlich. Auch der Schmelzpunkt liegt bei 81°. Curtius fand, dass der Methyl-, Aethyl- und Benzylester der Hippenylcarbaminsäure

$$C_6H_5CO.NHCH_2NHCOOH$$

bei gleichen Temperaturen schmolzen [1]).

0,2410 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 12,2 Ccm. N bei 16° und 761 Mm.; entsprechend 0,01422 Grm. N.

	Berechnet für $C_6H_4BrNHCO_2CH_3$:		Gefunden:
N	14	6,1 N	5,9 % N.

Di-p-Bromdiphenylharnstoff, $CO\begin{cases}NH.C_6H_4Br\\ NH.C_6H_4Br\end{cases}$

5 Grm. p-Brombenzazid wurden mit etwa 100 Ccm. Wasser mehrere Stunden lang am Rückflusskühler zum Kochen erhitzt. Unter heftiger Gasentwicklung schied sich ein in Wasser unlöslicher Körper ab, welcher nach Beendigung der Reaction

[1]) Dies. Journ. [2] 52, 265.

abfiltrirt, ausgewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisirt wurde.

Di-p-Bromdiphenylharnstoff bildet perlmutterglänzende, zu Büscheln vereinigte, farblose Nadeln, die bei 274° schmelzen. Unter den gewöhnlichen Lösungsmitteln wird der Körper nur von heissem Alkohol gelöst; er sublimirt unzersetzt in kleinen Nädelchen. Durch Einwirkung von Säuren wird er in Kohlensäure und p-Bromanilin gespalten.

0,1472 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2261 Grm. CO_2 und 0,0388 Grm. H_2O; entsprechend 0,06168 Grm. C und 0,0043 Grm. H.

0,2512 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 16,8 Ccm. N bei 16° und 761 Mm.; entsprechend 0,01979 Grm. N.

	Berechnet für $CO(NHC_6H_4Br)_2$:		Gefunden:
C_{13}	156	42,16 C	41,90 % C
H_{10}	10	2,70 H	2,92 „ H
N_2	28	7,57 N	7,88 „ N.

0,363 Grm. p-Dibromdiphenylharnstoff wurden im Einschmelzrohr mit concentrirter Salzsäure auf 120° 4 Stunden lang erhitzt; das Rohr wurde nach dem Erkalten geöffnet, nachdem die bei der Zersetzung entstandene Kohlensäure entwichen war, in ein gewogenes Schälchen entleert und die Flüssigkeit zur Trockne verdampft. Erhalten wurden 0,388 Grm. salzsaures p-Bromanilin, berechnet 0,409 Grm. Das p-Bromanilin wurde durch Zusatz von Alkali in Freiheit gesetzt und durch die Bestimmung des Schmelzpunktes erkannt.

p-Bromphenyl-p-Brombenzoylsemicarbazid,

$$CO\begin{cases} NH.C_6H_4Br \\ NHNH.COC_6H_4Br. \end{cases}$$

Aequimolekulare Mengen p-Brombenzhydrazid und p-Brombenzazid wurden ca. 6 Stunden lang am Rückflusskühler in überschüssigem Aceton auf dem Wasserbade erhitzt.[1]) Um die Bildung von Di-p-Bromdiphenylharnstoff durch Gegenwart von Wasser zu verhindern, mussten die Apparate sorgfältig getrocknet und die Lösung des Azids in Aceton zunächst mehrere Tage lang über Chlorcalcium stehen gelassen werden. Nach Beendigung der Reaction wurde das Aceton auf dem Wasserbade abdestillirt, und der Rückstand zweimal aus Eisessig umkrystallisirt.

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] 53, 513.

p-Bromphenyl-p-Brombenzoylsemicarbazid bildet weisse, glänzende, mikroskopisch kleine Tafeln, welche in Wasser und Aether unlöslich, in heissem Alkohol und Eisessig schwer löslich sind und bei 248° schmelzen.

0,1520 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2267 Grm. CO_2 und 0,0395 Grm. H_2O; entsprechend 0,06185 Grm. C und 0,0044 Grm. H.

0,0592 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 5,2 Ccm. N bei 18° und 767 Mm.; entsprechend 0,00606 Grm. N.

0,3147 Grm. gaben nach Carius 0,2866 Grm. AgBr; entsprechend 0,1219 Grm. Br.

Berechnet für $CO\langle^{NH.C_6H_4Br}_{NH.NHCOC_6H_4Br}$:			Gefunden:
C_{14}	168	40,69 C	40,58 % C
H_{11}	11	2,66 H	2,89 „ H
N_2	42	10,17 N	10,24 „ N
Br_2	160	38,74 Br	38,74 „ Br
O_2	32	7,74 O	7,55 „ O
M	413	100,00	100,00 %.

0,981 Grm. Semicarbazid wurden im Einschmelzrohr mit 2 Grm. concentrirter Salzsäure mehrere Stunden lang auf 120° erhitzt. Der Röhreninhalt wurde in ein Kölbchen gebracht, mit Wasser versetzt, und die Menge der abgeschiedenen p-Brombenzoësäure auf gewogenem Filter bestimmt. Erhalten wurden 0,458 Grm. p-Brombenzoësäure vom Schmelzpunkt 248°; berechnet 0,477 Grm.

Das Filtrat wurde etwas eingedampft, dann alkalisch gemacht und das abgeschiedene p-Bromanilin mit Aether aufgenommen. Die unten angesammelte wässrige Flüssigkeit, welche noch das salzsaure Hydrazin enthielt, wurde mit Benzaldehyd durchgeschüttelt, bis das ausgeschiedene gelbe Benzalazin sich vollkommen klar abgesetzt hatte. Letzteres wurde ebenfalls bestimmt. Schmelzpunkt 93°. Erhalten wurden 0,482 Grm. Benzalazin, berechnet 0,494 Grm.

Die ätherische Lösung, welche das p-Bromanilin enthielt, wurde über Chlorcalcium getrocknet und in einem gewogenen Bechergläschen verdunsten gelassen. Erhalten wurden 0,352 Grm. p-Bromanilin, berechnet 0,408 Grm.; der Schmelzpunkt lag bei 63°.

p-Brombenzazid und Brom[1]).

Brom wirkt auf das in Tetrachlorkohlenstoff gelöste Azid langsam unter Stickstoffentwicklung ein, Bromwasserstoff entsteht nicht. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt ein farbloser, krystallinischer Rückstand von scharfem Geruch, welcher wahrscheinlich das Dibromcarbanil, $C_6H_4BrN : Br_2 : CO$, darstellt. Die Verbindung wurde noch nicht näher untersucht.

Abgeschlossen, Kiel, Mai 1896.

Hydrazide und Azide organischer Säuren;

von

Th. Curtius.

XVI. Abhandlung.

42. Ueber Phenylsemicarbazid, $CO\begin{cases}NHC_6H_5\\NHNH_2\end{cases}$;

von

A. Burkhardt.[2])

Das Phenylsemicarbazid, $CO\begin{cases}NHC_6H_5\\NHNH_2\end{cases}$, ist zuerst von Curtius und Hofman[3]) dargestellt worden. Dieselben wiesen nach, dass die Einwirkungsprodukte von Säureaziden auf Säurehydrazide Acidylderivate dieses Körpers darstellen, aus welchen durch Abspaltung des Säurerestes die Base selbst hervorgeht. So bildet sich zum Beispiel aus Benzazid und

---

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] 52, 215.

[2]) Vergl. Adolf Burkhardt: „Untersuchungen über Phenylsemicarbazid". Inaug.-Dissert., Kiel 1897. Druck der Nord-Ostsee-Zeitung. Der richtige Name dieses Körpers ist: „Phenylsemicarbohydrazid", und dem aus demselben hervorgehenden Azid, $CO\begin{cases}NHC_6H_5\\N_3\end{cases}$, gebührt der Name: „Phenylsemicarbazid".

[3]) Dies. Journ. [2] 53, 513.

Benzhydrazid Phenylcarbaminsäurebenzoylhydrazin. Die Reaction verläuft im Sinne folgender Gleichung:

$$\underset{\text{Benzazid}}{C_6H_5CO.N_3} + \underset{\text{Benzhydrazid}}{C_6H_5CO.NHNH_2} = N_2 + \underset{\text{Phenylcarbaminsäurebenzoylhydrazin.}}{C_6H_5NH.CO.NHNHCOC_6H_5}$$

Phenylcarbaminsäurebenzoylhydrazin zerfällt dann durch Hydrolyse im Sinne der Gleichung:

$$\underset{\text{Phenylcarbaminsäurebenzoylhydrazin}}{C_6H_5NH.CO.NHNHCOC_6H_5} + H_2O =$$

$$\underset{\text{Phenylsemicarbazid}}{C_6H_5NH.CONHNH_2} + C_6H_5COOH$$

in Phenylsemicarbazid und Benzoësäure.

Aus den genannten Untersuchungen geht aber hervor, dass die Darstellung der Base auf den angegebenen Wegen eine sehr mühsame, kostspielige und wenig ergiebige ist. Curtius und Hofman haben daher das Phenylsemicarbazid selbst bisher nur einer unvollständigen Prüfung unterziehen, namentlich aber nicht feststellen können, ob das aus der Base hervorgehende Azid $\begin{matrix} NHC_6H_5 \\ CO \\ N_3 \end{matrix}$ ähnlicher Umlagerungen fähig ist, wie die Azide gewöhnlicher Carbonsäuren.

Schon Curtius und Hofman haben auf die Wichtigkeit einer solchen eventuellen Umlagerung aufmerksam gemacht, indem sie sagen: „Leider konnte aus Mangel an Material die eventuelle sehr interessante Umlagerung dieses Säureazids durch Brom, Wasser oder Alkohol zunächst noch nicht eingehend untersucht werden. Durch Einwirkung von Alkohol z. B. konnte möglicherweise dieses Azid nach Analogie des Zerfalles der gewöhnlichen Säureazide $R.CON_3$, unter Umlagerung in Stickstoff nnd den Ester der Phenylhydrazincarbonsäure

$$C_6H_5.NHNHCOOH,$$

im Sinne der Gleichung:

$$\underset{\text{Phenylcarbaminsäureazid}}{C_6H_5NHCON_3} + C_2H_5OH = N_2 + \underset{\text{Phenylhydrazincarbonester}}{C_6H_5NHNHCOOC_2H_5}$$

zerfallen.

Ob dieses wirklich der Fall ist, ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt. Jedenfalls entwickelte auch dieses Azid beim Kochen mit Wasser leicht Kohlensäure. Aus der Lösung

schied sich ein in Wasser schwer löslicher, hoch schmelzender Körper ab, welcher vielleicht das erwartete Carbamidderivat oder Carbohydrazidderivat $\begin{matrix}C_6H_5NHNH\\C_6H_5NHNH\end{matrix}\!\!>\!CO$ ist, das im Sinne folgender Gleichung sich bilden müsste:

$$2\,C_6H_5NHCON_3 + H_2O = CO_2 + 2\,N_2 + CO\!<\!\begin{matrix}NHNHC_6H_5\\NHNHC_6H_5\end{matrix}$$

Phenylcarbaminsäureazid — Dianilidocarbamid (sym. Diphenylcarbohydrazid).

Dass eine derartige Reaction für die Chemie des Stickstoffs von der grössten Wichtigkeit wäre, liegt auf der Hand. In der That gäbe eine derartige Reaction die von Curtius so lange gesuchte Möglichkeit, zu Derivaten von Homologen des Diamids zu gelangen."

Herr Geheimrath Curtius veranlasste mich daher im Juni 1895, die Hofman'schen Versuche wieder aufzunehmen, um zunächst festzustellen, ob Phenylcarbaminsäureazid in Phenylhydrazin übergeführt werden könne.

Als Resultat ergab sich kurz zusammengefasst: Phenylcarbaminsäureazid erleidet keine Umlagerung im Sinne der gewöhnlichen Säureazide $RCON_3$. Greift Wasser den Körper an, so tritt normale Verseifung ein im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_5NHCON_3 + H_2O = C_6H_5NHCOOH + N_3H,$$

indem Stickstoffwasserstoff und Phenylcarbaminsäure entstehen. Letztere zerfällt spontan in Kohlendioxyd, Wasser und Carbanilid: $\begin{matrix}C_6H_5NHCOOH\\C_6H_5NHCOOH\end{matrix} = \begin{matrix}C_6H_5NH\\C_6H_5NH\end{matrix}\!\!>\!CO + CO_2 + H_2O.$

Phenylcarbaminsäure — Carbanilid.

Alkohol greift das Azid nur schwierig an. Es entsteht Phenylcarbaminsäureester und Stickstoffwasserstoff:

$$C_6H_5NHCON_3 + C_2H_5OH = C_6H_5NHCO_2C_2H_5 + N_3H$$

Phenylcarbaminsäureazid — Phenylcarbaminsäureester.

Niemals gelang es, bei diesen Reactionen Spuren des Phenylhydrazins als solchen oder in Gestalt der Derivate

Dianilidocarbamid $\begin{matrix} C_6H_5NHNH \\ C_6H_5NHNH \end{matrix}\!\!>\!CO$ oder Phenylhydrazincarbonester $C_6H_5NHNHCO_2R$ aufzufinden.

Zunächst handelte es sich darum, auf einem bequemen Wege zum Anfangsmaterial, zum Phenylsemicarbazid,

$$C_6H_5NHCONHNH_2$$

zu gelangen.

Drei Wege führten zum Ziele:

1. Die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Phenylurethane

$$C_6H_5NHCO_2R + N_2H_5OH =$$

Phenylurethan

$$C_6H_5NHCONHNH_2 + ROH + H_2O.$$

Phenylsemicarbazid.

2. Die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf
   a) Monophenylharnstoff,
   oder b) Diphenylharnstoff:

a) $C_6H_5 . NHCONH_2 + N_2H_5OH =$

Monophenylharnstoff

$$C_6H_5CONHNH_2 + NH_3 + H_2O.$$

Phenylsemicarbazid.

b) $\begin{matrix} C_6H_5NH \\ C_6H_5NH \end{matrix}\!\!>\!CO + N_2H_5OH =$

Diphenylharnstoff

$$C_6H_5CONHNH_2 + C_6H_5NH_2 + H_2O.$$

Phenylsemicarbazid.

3. Die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Phenylisocyanat;

$$\underset{\text{Phenylisocyanat}}{C_6H_5 . N : CO} + N_2H_5 . OH = \underset{\text{Phenylsemicarbazid.}}{C_6H_5 . NHCONHNH_2} + H_2O.$$

Am besten führt die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Monophenylharnstoff 2a zum Ziel. Man kann auf diesem Wege Phenylsemicarbazid bequem und in guter Ausbeute erhalten. Sämmtliche andere Reactionen verlaufen, wie aus dem Weiteren hervorgeht, je nach den Umständen, mehr oder weniger complicirt, und sind die Bedingungen nur schwierig festzustellen, um zu der gesuchten Base selbst zu gelangen.

I. Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Phenylurethane.

Lässt man Hydrazinhydrat auf Phenylurethan unter verschiedenen Bedingungen einwirken, so erhält man vier Körper: Das gesuchte Phenylsemicarbazid $C_6H_5NHCONHNH_2$, Carbohydrazid[1]), $CO(NHNH_2)_2$, Carbanilid, $CO(NHC_6H_5)_2$ und Hydrazidicarbonanilid $C_6H_5NHCONH \cdot C_6H_5NHOONH$. Letzterer Körper ist bisher noch nicht erhalten worden.

Durch Erhitzen von Hydrazinhydrat und Phenylurethan im geschlossenen Rohre auf 110° erhält man erhebliche Mengen von Phenylsemicarbazid im Sinne der Gleichung:

$$CO(NHC_6H_5)(OC_2H_5) + N_2H_5OH = CO(NH \cdot C_6H_5)(NHNH_2) + C_2H_5OH + H_2O.$$

Phenylcarbaminsäureäthylester — Phenylsemicarbazid.

Letzteres verhält sich beim Erhitzen auf höhere Temperatur bis gegen 170° wie Harnstoff oder Semicarbazid selbst, indem es unter Diamidabspaltung in die Biuretform[2]) übergeht:

$$CO(NH_2)_2 = CO(NH_2)(NH)(CO)(NH_2) + NH_3$$

Harnstoff — Biuret

$$CO(NH_2)(NH \cdot NH_2) = CO(NH)_2 + N_2H_4$$

Semicarbazid — Hydrazidicarbonamid

$$2\,CO(NHC_6H_5)(NHNH_2) = CO(NHC_6H_5)(NH)(NH)(CO)(NHC_6H_5) + N_2H_4.$$

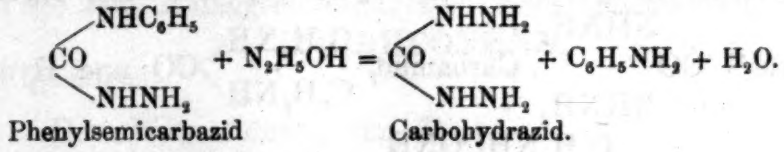
Phenylsemicarbazid — Hydrazidicarbonanilid.

Es entsteht Hydrazidicarbonanilid.

[1]) Dies. Journ. [2] 52, 469.

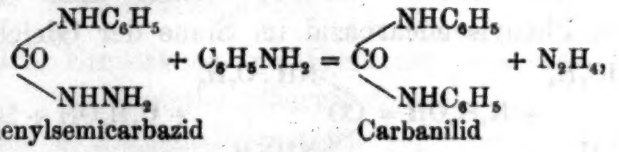
[2]) Das. S. 456.

Auf das zunächst entstandene Phenylsemicarbazid kann aber auch ein zweites Molekül Hydrazinhydrat einwirken; es entsteht Carbohydrazid, welches Curtius und Heidenreich aus Kohlensäureester und Hydrazinhydrat dargestellt haben[1]), indem Anilin abgespalten wird:



Phenylsemicarbazid — Carbohydrazid.

Merkwürdigerweise kommt aber unter Umständen umgekehrt auch das abgespaltene Anilin wieder zur Einwirkung; es entsteht Carbanilid, indem Anilin aus Phenylsemicarbazid im Sinne der Gleichung:

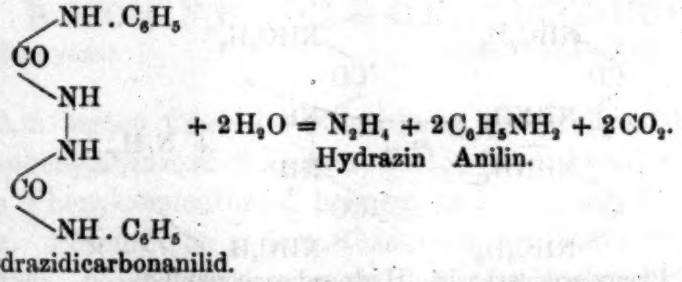


Phenylsemicarbazid — Carbanilid

den Hydrazinrest fortzudrängen vermag. Und zwar werden bei höherer Temperatur oft ganz beträchtliche Mengen Carbanilid gebildet.

Ich habe das noch unbekannte Hydrazidicarbonanilid einer näheren Untersuchung unterworfen.

Der Körper erwies sich Kalilauge gegenüber äusserst beständig. Selbst bei langem Kochen war eine Anilinabspaltung nicht wahrnehmbar. Auch beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Rohr auf 150° wurde er nicht angegriffen; erst bei 180° erfolgte die erwartete Spaltung in salzsaures Anilin, Hydrazin und Kohlensäure nach folgender Gleichung:



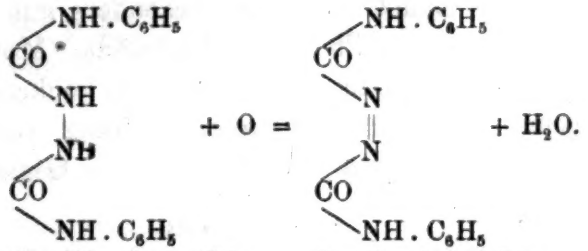
Hydrazin Anilin.

Hydrazidicarbonanilid.

Dadurch ist die Constitution der Verbindung sichergestellt.

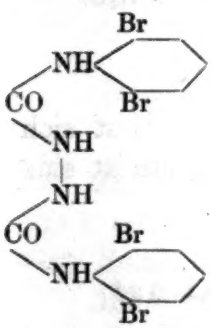
[1]) Dies. Journ. [2] **52**, 469.

Es gelang nicht, nach Thiele's Methode die Hydraziverbindung durch Chromsäure zu Azodicarbonanilid zu oxydiren, wohl aber durch Salpetersäure.

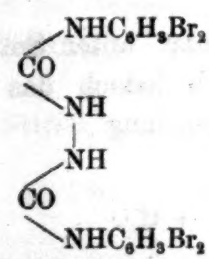


Hydrazidicarbonanilid Azodicarbonanilid.

In sehr starker Salpetersäure löst sich die Hydraziverbindung unter sehr geringer Gasentwicklung mit tiefrother Farbe auf; aus dieser Lösung fällt Wasser eine ziegelrothe Verbindung aus, welche ein Gemisch von p-Nitroanilin und der gesuchten Azoverbindung darstellt. Durch kochendes Benzol wird dem Gemisch das Nitroanilin entzogen. Azodicarbonanilid wird durch Zinn und Salzsäure wieder in die Hydraziverbindung zurückgeführt. Hydrazidicarbonanilid nimmt 4 Atome Brom auf. Es entsteht ein Tetrabromhydrazidicarbonanilid



dessen durch nebenstehende Formel ausgedrückte Constitution sich aus der Hydrolyse mit Säuren ergibt, indem die Substanz nach der Gleichung:



$$+ 2H_2O = 2C_6H_3Br_2NH_2 + N_2H_4 + 2CO_2$$

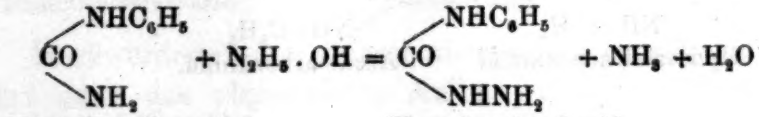
Bibromanilin

Tetrabromhydrazidicarbonanilid

in 2 Mol. 2,5-Bibromanilin, Kohlensäure und Hydrazin zerfällt.

IIa.) Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Monophenylharnstoff.

Diese Reaction eignet sich ganz besonders gut zur Darstellung grosser Mengen des Phenylsemicarbazids. Monophenylharnstoff wirkt auf Hydrazinhydrat schon in kochender alkoholischer Lösung ziemlich glatt unter Bildung von Phenylsemicarbazid, Ammoniak und Wasser nach der Gleichung:

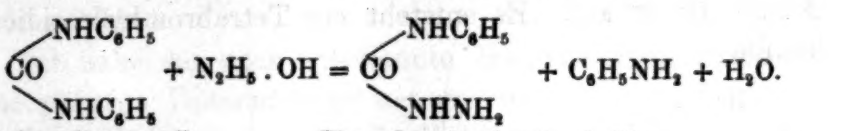


Monophenylharnstoff — Phenylsemicarbazid

ein.

IIb.) Einwirkung vou Hydrazinhydrat auf Diphenylharnstoff.

Aequimolekulare Mengen Hydrazinhydrat und Diphenylharnstoff setzen sich beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 130° nur partiell im Sinne der Gleichung:

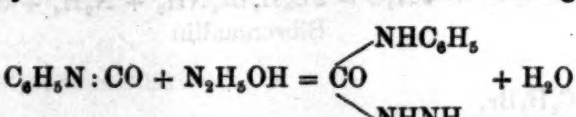


Diphenylharnstoff — Phenylsemicarbazid — Anilin

in Phenylsemicarbazid und Anilin um. Die Base lässt sich von dem Anilin nur schwierig trennen. Die Ausbeute ist eine mässige.

III. Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Phenylisocyanat.

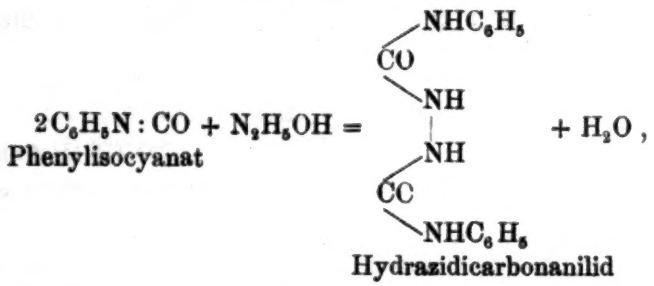
Hydrazinhydrat wirkt auf Phenylisocyanat unter Selbsterwärmung sehr heftig ein. Es bildete sich jedoch das gesuchte Phenylsemicarbazid im Sinne der Gleichung



Phenylisocyanat — Phenylsemicarbazid

nur in ganz geringen Mengen.

Vielmehr entsteht nach der Gleichung:



$$2C_6H_5N:CO + N_2H_5OH = \text{Hydrazidicarbonanilid} + H_2O,$$

Phenylisocyanat

indem 1 Mol. Hydrazinhydrat auf 2 Mol. Phenylisocyanat einwirken, Hydrazidicarbonanilid. Daneben bildet sich Carbanilid in beträchtlicher Menge. Der Mechanismus dieser Reaction ist so zu deuten, dass das Wassermolekül des Hydrates 1 Mol. Phenylisocyanat sofort in Phenylcarbaminsäure umzuwandeln bestrebt ist.

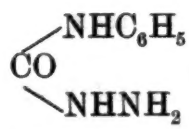
$$C_6H_5N:CO + N_2H_4,\ H_2O = C_6H_5NHCOOH + N_2H_4.$$

Phenylisocyanat — Phenylcarbaminsäure.

Letztere bildet natürlich, indem 2 Mol. zusammentreten, spontan Carbanilid, Kohlendioxyd und Wasser.

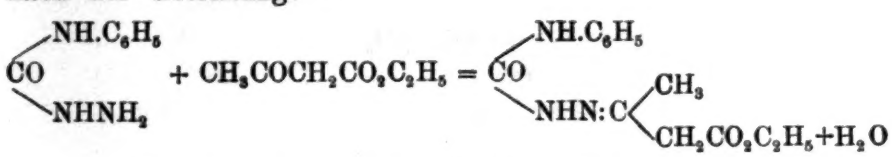
$$2C_6H_5NHCOOH = (C_6H_5NH)_2CO + CO_2 + H_2O$$

Phenylcarbaminsäure — Carbanilid.

Phenylcarbaminsäurehydrazid, 

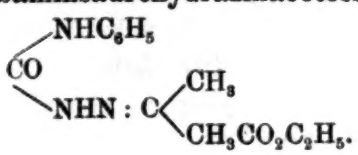
Zur weiteren Charakterisirung des von Curtius und Hofman noch wenig untersuchten Phenylsemicarbazids habe ich eine Reihe neuer Derivate dieser Base dargestellt.

Mit Acetessigäther condensirt sich Phenylsemicarbazid nach der Gleichung:

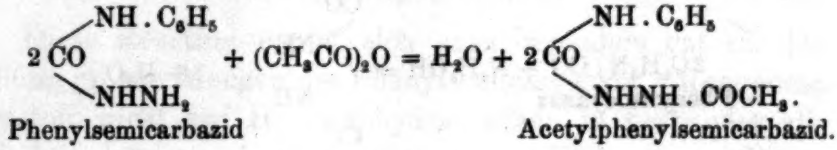


$$+ CH_3COCH_2CO_2C_2H_5 = \text{...} + H_2O$$

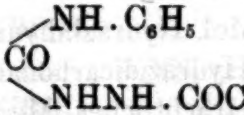
zu Phenylcarbaminsäurehydrazinacetessigester

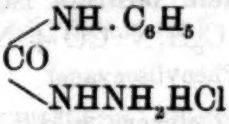


Durch Essigsäureanhydrid wird schon in der Kälte eine Acetylgruppe in den Hydrazinrest der Base eingeführt:



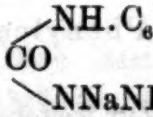
Phenylsemicarbazid — Acetylphenylsemicarbazid.

Ein Acetylphenylsemicarbazid wurde so gewonnen, dessen Constitution vielleicht der Formel  entspricht.

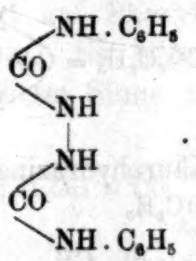
Die Base vermag wie Harnstoff und Semicarbazid mit 1 Aeq. Salzsäure sich zu vereinigen. Das salzsaure Phenylcarbaminsäurehydrazid hat die Zusammensetzung  .

Ein Salz mit 2 Aeq. Säure, wie Hofman[1]) aus Benzalphenylcarbaminsäurehydrazin mit concentrirter Salzsäure ein solches abgeschieden hat, herzustellen, ist mir nicht gelungen.

Andrerseits bildet Phenylsemicarbazid mit Basen Salze, indem ein am Stickstoff befindliches Wasserstoffatom durch Natrium ersetzt werden konnte.

So entsteht Natriumphenylsemicarbazid,  .

Bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln, wie Jod, oder beim Erhitzen für sich gab Phenylsemicarbazid nach Analogie der gewöhnlichen Carbonsäurehydrazide unter Stickstoffentwicklung das Dihydrazid, das Hydrazidicarbonanilid:



[1]) Dies. Journ. [2] **53**, 528.

Phenylcarbaminsäureazid, $CO\begin{cases}NH.C_6H_5\\N_3\end{cases}$.

Dass die Einwirkung von Wasser oder Alkohol auf dieses Azid niemals Umlagerung bewirkt, sondern nur normale Verseifung herbeiführt, ist oben bereits erwähnt worden. Diese Verseifung findet auch durch Anilin statt, indem das Azid im Sinne der Gleichung:

$$CO\begin{cases}NH.C_6H_5\\N_3\end{cases} + C_6H_5NH_2 = CO\begin{cases}NH.C_6H_5\\NH.C_6H_5\end{cases} + N_3H$$

Phenylcarbaminsäureazid — Diphenylharnstoff

in Diphenylharnstoff und Stickstoffwasserstoff übergeht. Gegen Brom erwies sich das Azid ungemein beständig. Die Stickstoffgruppe wurde nicht angegriffen. Brom wirkte nur substituirend auf das Phenyl ein. Es entstand nach der Gleichung:

$$CO\begin{cases}NHC_6H_5\\N_3\end{cases} + Br_2 = CO\begin{cases}NH.C_6H_5Br\\N_3\end{cases} + BrH$$

Phenylcarbaminsäureazid — p-Bromphenylcarbaminsäureazid

p-Bromphenylcarbaminsäureazid $CO\begin{cases}NH.C_6H_4Br\\N_3\end{cases}$.

Dass hierbei die p-Verbindung entstand, konnte dadurch nachgewiesen werden, dass der Körper durch verdünnte Schwefelsäure unter Hydrolyse zunächst in Stickstoffwasserstoff und p-Bromphenylcarbaminsäure aufgelöst wurde, welch letztere natürlich spontan Kohlendioxyd, Wasser und p-Bromcarbanilid bildete.

1. $CO\begin{cases}NHC_6H_4Br\\N_3\end{cases} + H_2O = C_6H_4BrNHCOOH + N_3H.$

p-Bromphenylcarbaminsäureazid — p-Bromphenylcarbaminsäure.

2. $2\,C_6H_4BrNHCOOH = CO\begin{cases}NHC_6H_4Br\\NHC_6H_4Br\end{cases} + CO_2 + H_2O.$

p-Bromphenylcarbaminsäure — p-Bromcarbanilid.

Oxazid, $\begin{matrix} CON_3 \\ | \\ CON_3 \end{matrix}$.

Nachdem sich die Unmöglichkeit einer Umlagerung beim Phenylcarbaminsäureazid nach den bekannten Reactionen ergeben hatte, versuchte ich noch, ob Oxazid, $\begin{matrix} CON_3 \\ | \\ CON_3 \end{matrix}$, ebenfalls unfähig zu einer Umlagerung wäre.

Indessen ergab sich auch hier, dass das übrigens schwierig zu bereitende Oxazid durch die Mittel, welche bei den Carbonsäureaziden $R.CON_3$ sonst zu Umlagerungen führen, ebenso wie Phenylcarbaminsäureazid, einzig und allein unter Abspaltung von Stickstoffwasserstoff verseift, resp. überhaupt nicht angegriffen wird.

Zusammenstellung der Einwirkungsprodukte von Hydrazinhydrat auf Phenylcarbaminsäureester, Mono-, Diphenylharnstoff und Phenylisocyanat.

Es entstehen beim Erhitzen von Hydrazinhydrat unter verschiedenen Bedingungen mit:

Phenylcarbaminsäureäthylester	Phenylcarbaminsäuremethylester	Monophenylharnstoff	Diphenylharnstoff	Phenylisocyanat
1. $CO(NH.C_6H_5)(NHNH_2)$ Schmelzp. 122° Phenylsemicarbazid.	1. $CO(NH.C_6H_5)(NHNH_2)$ Schmelzp. 122° Phenylsemicarbazid.	1. $CO(NH.C_6H_5)(NHNH_2)$ Schmelzp. 122° Phemylsemicarbazid.	1. $CO(NH.C_6H_5)(NHNH_2)$ Schmelzp. 122° Phenylsemicarbazid.	1. $CO(NH.C_6H_5)(NHNH_2)$ Schmelzp. 122° Phenylsemicarbazid.
2. $CO(NHNH_2)(NHNH_2)$ Schmelzp. 152° Carbohydrazid	2. $CO(NH.C_6H_5)(NH.C_6H_5)$ Schmelzp. 235° Carbanilid.	2. $CO(NH.C_6H_5)(NH.NH.CO.NH.C_6H_5)$ Schmelzp. 245° Hydrazidicarbonanilid.	2. $C_6H_5NH_2$ Anilin.	2. $CO(NH.C_6H_5)(NH.NH.CO.NH.C_6H_5)$ Schmelzp. 245° Hydrazidicarbonanilid.
—	3. $CO(NH.NH.CO.NH.C_6H_5)(NH.C_6H_5)$ Schmelzp. 245° Hydrazidicarbonanilid.	—	—	3. $CO(NHC_6H_5)(NHC_6H_5)$ Carbanilid.

Experimenteller Theil.

Phenylurethane und Hydrazinhydrat bei verschiedener Temperatur.

1. Erhitzt man gleiche Moleküle Methyl- oder Aethylester der Phenylcarbaminsäure (nach den Angaben von W. Hentschel dargestellt[1]) und Hydrazinhydrat im geschlossenen Rohr einen Tag lang auf 110°, so besteht der Inhalt nach dem Erkalten aus zwei verschieden schweren, farblosen Flüssigkeiten. Der specifisch leichtere Theil ist Anilin, wie durch die bekannten Reactionen festgestellt wurde. Die unterstehende wässrig-alkoholische Flüssigkeit hinterlässt beim Verdunsten einen krystallinischen Rückstand, welcher aus Phenylsemicarbazid und Carbohydrazid besteht. Aus diesem Gemische konnten die beiden Basen weder für sich, noch in Gestalt ihrer Benzalverbindungen völlig getrennt werden.

2. Nach dem Erhitzen gleicher Moleküle Phenylcarbaminsäureester und Hydrazinhydrat im geschlossenen Rohre während 20 Stunden auf 130° wurde nach dem Erkalten eine weisse Krystallmasse erhalten, über der eine schwach gelb gefärbte, ölige Flüssigkeit stand. Nach dem Abtropfenlassen der Flüssigkeit, welche mit Anilin identificirt wurde, wurde die Krystallmasse abgepresst und mit Aether ausgewaschen. Die Verbindung löste sich in Wasser leicht, in Alkohol schwieriger und zeigte nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol den Schmelzp. 152° des Carbohydrazids $CO\begin{<}NHNH_2\\NHNH_2\end{>}$. Die wässrige Lösung dieses Körpers wurde mit Benzaldehyd ausgeschüttelt. Der flockige, weisse Niederschlag wurde abgesaugt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Er zeigte die Zusammensetzung des schon bekannten Dibenzalcarbohydrazids[2]), $CO\begin{<}NHN:CHC_6H_5\\NHN:CHC_6H_5\end{>}$.

[1]) Ber. 18, 978.

[2]) Dies. Journ. [2] 52, 471.

0,0861 Grm. lieferten, mit CuO verbrannt, 16,3 Ccm. N bei 24° und 762 Mm.; entsprechend 0,0182 Grm. N.

0,0870 Grm. lieferten, mit CuO verbrannt, 0,2150 Grm. CO_2 und 0,0413 Grm. H_2O; entsprechend 0,0381 Grm. C und 0,00688 Grm. H.

	Berechnet für $C_{15}H_{14}N_4O$:		Gefunden:
C_{15}	180	67,66 C	67,41 % C
H_{14}	14	5,26 H	5,31 „ H
N_4	56	21,05 N	21,45 „ N
O	16	6,03 O	5,83 „ O
M	266	100,00	100,00 % .

3. Molekulare Mengen von Methylphenylurethan und Hydrazinhydrat wurden im geschlossenen Rohre mehrere Stunden lang auf 150° erhitzt. Beim Oeffnen entwich Kohlensäure. Der Inhalt, bestehend aus einer dichten Masse von farblosen Krystallnadeln neben wenig Flüssigkeit, wurde mit der Flüssigkeit auf ein Filter gebracht und mit heissem, absolutem Alkohol mehrere Male ausgewaschen. Der Rückstand bildete, aus Eisessig umkrystallisirt, lange, farblose Nadeln, welche bei 245° schmolzen und in Wasser, Alkohol und Alkalien so gut wie unlöslich waren. Diese Substanz ist das später zu besprechende Hydrazidicarbonanilid,

$$C_6H_5NHCONH.NHCONHC_6H_5.$$

Das Filtrat von dem krystallinischen Rückstande wurde ungefähr mit seinem 10fachen Volum Wasser verdünnt, wobei eine weisse, flockige Masse ausfiel. Dieser Körper bildete nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol lange, haarförmige, farblose Krystallnadeln, welche bei 235° schmolzen und sich

als Carbanilid $CO\begin{matrix}\diagup NHC_6H_5\\ \diagdown NHC_6H_5\end{matrix}$ erwiesen.

0,0843 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2260 Grm. CO_2 und 0,0437 Grm. H_2O; entsprechend 0,0616 Grm. C und 0,00485 Grm. H.

0,9902 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 11,8 Ccm. N bei 22° und 760 Mm.; entsprechend 0,0133 Grm. N.

	Berechnet für $C_{13}H_{12}N_2O$:		Gefunden:
C_{13}	156	73,55 C	73,13 % C
H_{12}	12	5,66 H	5,80 „ H
N_2	28	13,24 N	13,58 „ N
O	16	7,55 O	7,49 „ O
M	212	100,00	100,00 % .

Beim Erhitzen im geschlossenen Rohre mit concentrirter Salzsäure auf 110° zerfiel die Substanz glatt in Kohlensäure und Anilinsalz.

Das Filtrat vom Carbanilid wurde nunmehr mit Benzaldehyd ausgeschüttelt. Der weisse, flockige Niederschlag wurde nach dem Absaugen aus Alkohol umkrystallisirt und bildete farblose Nadeln; welche bei 174° schmolzen. Diese Substanz erwies sich als das schon bekannte Benzalphenylsemicarbazid[1]), $CO<^{NH.C_6H_5}_{NHN:CHC_6H_5}$.

0,0894 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2314 Grm. CO_2 und 0,0457 Grm. H_2O; entsprechend 0,06309 Grm. C und 0,0050 Grm. H.

0,0711 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 11 Ccm. N bei 22° und 760 Mm.; entsprechend 0,0124 Grm. N.

	Berechnet für $C_{14}H_{13}N_3O$:		Gefunden:
C_{14}	168	70,29 C	70,60 % C
H_{13}	13	5,44 H	5,72 „ H
N_3	42	17,57 N	17,81 „ N
O	16	6,70 O	5,87 „ O
M	239	100,00	100,00 %.

Diphenylharnstoff und Hydrazinhydrat.

Molekulare Mengen von Diphenylharnstoff und Hydrazinhydrat wurden im geschlossenen Rohre während 20 Stunden auf 130° erhitzt. Die Röhren zeigen beim Oeffnen so gut wie keinen Druck und sind mit einer krystallinischen Masse erfüllt, die von einer gelblichen Flüssigkeit durchtränkt ist. Letztere besteht aus Wasser und Anilin. Das Anilin wurde mit Aether ausgezogen, der Rückstand aus heissem Wasser umkrystallisirt. Die aus farblosen Krystallblättchen bestehende Substanz schmilzt bei 122° und ist reines Phenylsemicarbazid.[2])

0,1275 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2589 Grm. CO_2 und 0,0701 Grm. H_2O; entsprechend 0,0706 Grm. C und 0,0078 Grm. H.

0,1052 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 25,1 Ccm. N bei 18° und 776 Mm.; entsprechend 0,02922 Grm. N.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 53, 529. [2]) Das. S. 526.

	Berechnet für $C_7H_9N_3O$:		Gefunden:
C_7	84	55,62 C	55,39 % C
H_9	9	5,96 H	6,17 „ H
N_3	42	27,81 N	27,94 „ N
O	16	10,61 O	10,50 „ O
M	151	100,00	100,00 %.

Monophenylharnstoff und Hydrazinhydrat.

Monophenylharnstoff wird in wenig heissem, absolutem Alkohol gelöst und mit der berechneten Menge Hydrazinhydrat ungefähr 12 Stunden lang am Rückflusskühler zum gelinden Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einer weissen Krystallmasse, welche mit etwas Wasser in eine Porcellanschale gespült und auf dem Wasserbade so lange erhitzt wird, bis der Ammoniakgeruch verschwunden ist. Die Krystalle werden abgesaugt, auf dem Thonteller getrocknet, mit Aether ausgezogen, um gelbliche Verunreinigungen zu entfernen, und aus heissem Wasser umkrystallisirt. Hierbei bleiben kleine Mengen Hydrazidicarbonanilid ungelöst zurück. Aus der wässrigen Flüssigkeit krystallisirt Phenylcarbaminsäurehydrazid in farblosen, glänzenden Blättern, welche bei 122° schmelzen, und dem rhombischen System angehören. Die mikroskopische Untersuchung liess, wie Herr Dr. Stolley mir gütigst mittheilte, vorwiegend die Basis, ausserdem Prisma und Brachydoma erkennen.

0,1489 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2992 Grm. CO_2 und 0,0756 Grm. H_2O; entsprechend 0,0816 Grm. C und 0,0084 Grm. H.

0,1333 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 31,9 Ccm. N bei 20° und 760 Mm.; entsprechend 0,0363 Grm. N.

	Berechnet für $C_7H_9N_3O$:		Gefunden:
C_7	84	55,62 C	55,36 % C
H_9	9	5,96 H	5,68 „ H
N_3	42	27,81 N	27,55 „ N
O	16	10,61 O	11,41 „ O
M	151	100,00	100,00 %.

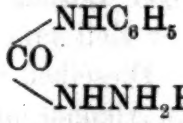
Phenylisocyanat und Hydrazinhydrat.

Die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Phenylisocyanat geht schon in der Kälte äusserst heftig vor sich. Man lässt daher 1 Mol. Hydrazinhydrat auf 2 Mol. Phenylisocyanat langsam unter Eiskühlung einwirken. Jeder Tropfen scheidet eine

weisse, pulverähnliche Masse aus, welche abgepresst und wiederholt mit absolutem Alkohol ausgekocht wurde, um das bei der Reaction entstehende Carbanilid zu entfernen. Man gewinnt letzteres durch Eindunsten der alkoholischen Auszüge. Der pulverförmige Rückstand zeigte nach dem Trocknen einen Schmelzpunkt von 245°. Derselbe wurde durch Umkrystallisiren aus heissem Eisessig in kleinen, farblosen Nädelchen erhalten, welche das später zu beschreibende Hydrazidicarbanilid bilden.

Derivate des Phenylsemicarbazids.

Salzsaures Phenylsemicarbazid,

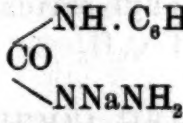


2 Grm. Phenylsemicarbazid werden in 20 Ccm. Alkohol gelöst und in 10 Ccm. concentrirte Salzsäure gegossen. Es schied sich ein weisser, krystallinischer Niederschlag ab, der nach dem Absaugen und Auswaschen mit Alkohol aus Wasser umkrystallisirt wurde. Das salzsaure Salz bildet farblose, durchsichtige Prismen, welche bei 215° schmelzen und in Wasser oder Alkohol leicht löslich sind.

0,1192 Grm. gaben, in salpetersäurehaltigem Wasser durch NO_3Ag gefällt, 0,0962 Grm. ClAg; entsprechend 0,02354 Grm. Cl.

	Berechnet für $C_7H_9N_3OHCl$:		Gefunden:
Cl	35,5	19,04 Cl	19,74 % Cl.

Phenylsemicarbazidnatrium,



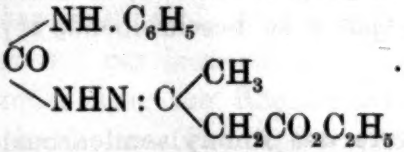
Phenylsemicarbazid wird in wenig absolutem Alkohol gelöst und mit der berechneten Menge Natrium in alkoholischer Lösung versetzt. Nach Zusatz von trocknem Aether zu der Flüssigkeit fällt das Natriumsalz innerhalb 24 Stunden aus. Dasselbe wird abgesaugt und mit einem Gemisch von trocknem Aether und Alkohol, endlich mit Aether ausgewaschen. Phenylsemicarbazidnatrium bildet nach dem Trocknen gelbliche

Nädelchen, welche sich in Alkohol und Wasser leicht auflösen.

0,1067 Grm. gaben, mit verdünnter Schwefelsäure im Platintiegel geglüht, 0,0506 Grm. SO_4Na_2; entsprechend 0,0164 Grm. Na.

	Berechnet für $C_7H_8NaN_3O$:		Gefunden:
Na	23	15,63 Na	15,36 % Na.

Phenylsemicarbazidacetessigäthylester,



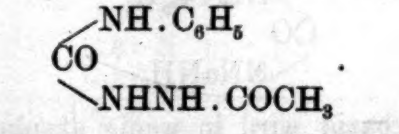
Aequimolekulare Mengen Phenylsemicarbazid und Acetessigester wurden in wässriger Lösung einige Male kräftig durchgeschüttelt. Nach kurzer Zeit fallen weisse Flocken des Condensationsproduktes aus. Dieselben wurden abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Phenylsemicarbazidacetessigäthylester bildet kleine, farblose, zu feinen Büscheln vereinigte, in Alkohol und Aether leicht lösliche Nadeln, welche bei 151° schmelzen.

0,1330 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2894 Grm. CO_2 und 0,0808 Grm. H_2O; entsprechend 0,0789 Grm. C und 0,00897 Grm. H.

0,1469 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 20,7 Ccm. N bei 21° und 766 Mm.; entsprechend 0,0235 Grm. N.

	Berechnet für $C_{13}H_{17}N_3O_3$:		Gefunden:
C_{13}	156	59,31 C	59,36 % C
H_{17}	17	6,46 H	6,79 „ H
N_3	42	15,97 N	16,28 „ N
O_3	48	18,26 O	17,57 „ O
M	263	100,00	100,00 %

Acetyl-Phenylsemicarbazid,



Phenylsemicarbazid löst sich in Essigsäureanhydrid unter starker Erwärmung. Nach dem Abkühlen erstarrt die Flüssigkeit zu einem farblosen Krystallbrei, der abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisirt wird.

Farblose, sternförmig angeordnete Nadeln vom Schmelzpunkt 169°, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich sind.

0,1111 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2271 Grm. CO_2 und 0,0573 Grm. H_2O; entsprechend 0,0619 Grm. C und 0,0063 Grm. H.

0,1164 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 21,8 Ccm. N bei 22° und 764 Mm.; entsprechend 0,0248 Grm. N.

	Berechnet für $C_9H_{11}N_3O_2$:		Gefunden:
C_9	108	55,95 C	55,76 % C
H_{11}	11	5,69 H	5,78 „ H
N_3	42	21,23 N	21,47 „ N
O_2	32	17,13 O	16,99 „ O
M	193	100,00	100,00 %.

Hydrazidicarbonanilid, $\begin{matrix} C_6H_5NHCONH \\ C_6H_5NHCONH \end{matrix}$.

Ausser der vorher schon beschriebenen zweckmässigsten Darstellungsmethode führe ich folgende Wege zur Bildung dieses Körpers an:

a) Durch Einwirkung von Jod auf Phenylsemicarbazid. Beim Eintragen der berechneten Menge Jod in eine alkoholische Lösung von Phenylsemicarbazid scheidet sich unter lebhafter Stickstoffentwicklung ein fein krystallinisches Pulver aus. Die Reaction wird durch Kochen beschleunigt und beendet. Die braunroth gefärbte Flüssigkeit wurde durch Wasser gefällt. Das so erhaltene Dihydrazid wurde abgesaugt, behufs Entfernung des etwa nicht angegriffenen Semicarbazids mit heissem Wasser ausgewaschen und aus Eisessig umkrystallisirt.

b) Durch Erhitzen von Phenylsemicarbazid für sich. Phenylsemicarbazid wurde im Oelbade in einem Kölbchen bis auf ca. 140° erhitzt. Nach dem Schmelzen der Substanz beginnt lebhafte Stickstoff- und Ammoniakentwicklung. Flüssigkeitströpfchen (Diamid?) setzen sich an den kälteren Theilen des Gefässes ab. Die Schmelze erstarrt in der Hitze. Nachdem die Gasentwicklung beendet ist, wird der erkaltete Rückstand mit Wasser gewaschen und aus Eisessig umkrystallisirt.

Substanz aus Phenylmethylurethan.

1. 0,1130 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2587 Grm. CO_2 und 0,0558 Grm. H_2O; entsprechend 0,0705 Grm. C und 0,0062 Grm. H.

0,1247 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 22,9 Ccm. N bei 24° und 766 Mm.; entsprechend 0,0258 Grm. N.

Substanz aus Phenylisocyanat.

2. 0,1301 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2984 Grm. CO_2 und 0,0605 Grm. H_2O; entsprechend 0,08138 Grm. C und 0,0066 Grm. H.

0,1422 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 25,5 Ccm. N bei 20° und 764 Mm.; entsprechend 0,0293 Grm. N.

Substanz, erhalten durch Einwirkung von Jod auf Phenylsemicarbazid.

3. 0,1172 Grm gaben, mit CuO verbrannt, 0,2674 Grm CO_2 und 0,0570 Grm. H_2O; entsprechend 0,07065 Grm. C und 0,0063 Grm. H.

0,1046 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 19,1 Ccm. N bei 15° und 749 Mm.; entsprechend 0,02175 Grm. N.

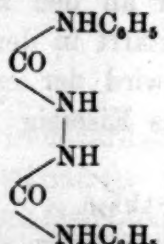
Substanz aus Phenylsemicarbazid durch Erhitzen.

4. 0,1058 Grm gaben, mit CuO verbrannt, 19,3 Ccm. N bei 20° und 764 Mm.; entsprechend 0,0221 Grm. N.

	Berechnet für $C_{14}H_{14}N_4O_2$:		Gefunden:			
			1.	2.	3.	4.
C_{14}	168	62,22 C	62,56 C	62,45 C	62,24 % C	—
H_{14}	14	5,18 H	5,48 H	5,52 H	5,44 „ H	—
N_4	56	20,66 N	20,76 N	21,02 N	20,93 N	21,12 % N
O_2	32	11,94 O	11,20 O	11,01 O	11,39 % O	—
M	270	100,00	100,00	100,00	100,00 %	— .

Hydrazidicarbonanilid krystallisirt aus heissem Eisessig bei langsamem Abkühlen in langen, farblosen Prismen, welche bei 245° unzersetzt schmelzen. Die Verbindung ist in allen Lösungsmitteln mit Ausnahme von heissem Eisessig sehr schwer löslich. Sie zeigt schwach basische Eigenschaften; in Alkalien ist sie schwer löslich, von concentrirten Mineralsäuren, namentlich Schwefelsäure, ebenso von heissem Eisessig wird sie gelöst.

Durch Kochen mit concentrirter Salzsäure wird das Hydrazidicarbonanilid noch nicht verändert. Durch fünfstündiges Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 180°—200° trat im Sinne der Gleichung:



$$+ 2H_2O = 2CO_2 + 2C_6H_5NH_2 + N_2H_4$$

Anilin

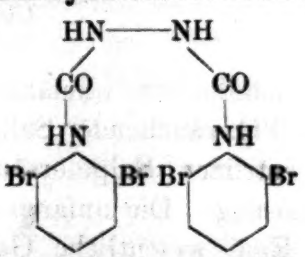
Hydrazidicarbonanilid

vollständige Hydrolyse in Kohlensäure, Anilin- und Hydrazinsalz ein.

Der Röhreninhalt, bestehend aus farblosen Krystallen und Flüssigkeit, wurde, nachdem die Kohlensäure herausgelassen war, in einem Becherglase mit viel Wasser vollständig in Lösung gebracht. Diese salzsäurehaltige Flüssigkeit, welche schwach nach Phenol roch und mit Eisenchlorid und Brom die Gegenwart von Spuren dieser Substanz ergab, wurde mit Benzaldehyd in geringem Ueberschuss ausgeschüttelt. Das ausgeschiedene Benzalazin wurde nebst dem überschüssigen Bittermandelöl durch Aether vollständig ausgezogen; die ätherische Lösung in einem Kolben verdampft, mit Salzsäure versetzt und mit Wasserdampf so lange destillirt, bis alles Bittermandelöl nebst Spuren von Benzoësäure übergetrieben war. Die rückständige, filtrirte salzsaure Hydrazinlösung wurde in einer gewogenen Krystallisirschale auf dem Wasserbade, schliesslich im Vacuum zur Trockne verdampft und gewogen. Die mit Aether ausgezogene salzsaure Flüssigkeit wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht, das Anilin mit Wasserdampf übergetrieben und nach dem Eindampfen des Destillates mit Salzsäure als Anilinchlorhydrat ebenfalls in einer Krystallisirschale zur Wägung gebracht.

0,9865 Grm. Hydrazidicarbonanilid gaben 0,0948 Grm. N_2H_4 und 0,5381 Grm. $C_6H_5NH_2$; entsprechend 0,1168 Grm. N_2H_4 und 0,6758 Grm. $C_6H_5NH_2$.

Tetrabromhydrazidicarbonanilid,



Hydrazidicarbonanilid wird in heissem Eisessig gelöst und in der Wärme, ehe die Substanz sich wieder ausscheidet, mit 2 Mol. Brom versetzt. Es entsteht eine tief roth gefärbte Flüssigkeit, aus der durch Wasser ein scharlachrother, flockiger Niederschlag ausfällt. Die Substanz wird mit Wasser ausgewaschen, aus Alkohol umkrystallisirt und im Vacuum getrocknet, wobei die Farbe allmählich heller wird.

1. 0,1810 Grm. gaben nach Carius 0,2310 Grm. AgBr; entsprechend 0,00982 Grm. Br.

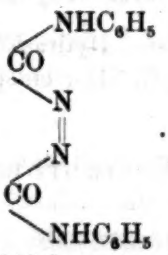
2. 0,2947 Grm. gaben nach Carius 0,3800 Grm. AgBr; entsprechend 0,01617 Grm. Br.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}N_4Br_4$:		Gefunden:	
			1.	2.
Br_4	320	54,60 Br	54,81 Br	54,25 % Br.

Tetrabromhydrazidicarbonanilid bildet kleine Nädelchen, welche in Alkohol, Aether, Chloroform, Aceton und Eisessig löslich, in Wasser dagegen unlöslich sind. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 215° und 218°.

Um nachzuweisen, welche Stellungen die Bromatome eingenommen haben, wurde die Subsanz mit concentrirter Salzsäure im Rohr auf 180° einige Stunden erhitzt. Nach dem Oeffnen des Rohres entwich viel Kohlensäure. Der salzsaure verdünnte Röhreninhalt wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destillirt. Aus dem Destillat krystallisirten lange, farblose Nadeln, welche bei 56° schmelzen. Der Schmelzpunkt des sym. Dibromanilins liegt bei derselben Temperatur. Die Menge der Substanz reichte zu einer Analyse nicht aus.

Azodicarbonanilid,



Hydrazidicarbonanilid wird allmählich unter Eiskühlung in ein Gemisch von 1 Thl. rauchender Salpetersäure und 2 Thln. gewöhnlicher concentrirter Salpetersäure eingetragen. Die Substanz geht in Lösung. Die anfangs gelbe Flüssigkeit färbt sich zuletzt roth. Eine wesentliche Gasentwicklung ist nicht zu beobachten. Die Lösung wird eventuell von kleinen Mengen nicht gelösten Hydrazidicarbonanilids abgegossen und alsdann in die zehnfache Menge Eiswasser eingetragen, wobei eine ziegelrothe, flockige Masse ausfällt, die nach dem Absaugen und Auswaschen mit Wasser im Exsiccator getrocknet wurde. Der so behandelte Körper besteht aus Azodicarbonanilid, dem nicht unbeträchtliche Mengen von p- und o-Nitroanilin beigemengt sind. Man extrahirt im Drechsel'schen Apparat so lange mit Benzol, bis das Filtrat nach einigen Tagen fast farblos

erscheint. Der Rückstand kann aus Alkohol umkrystallisirt werden. Indessen wurde die Substanz auch ohne dies analysenrein befunden.

1. 0,1038 Grm. gaben, mit CuO und $PbCrO_4$ verbrannt, 0,2375 Grm. CO_2 und 0,0444 Grm. H_2O; entsprechend 0,0647 Grm. C und 0,00493 Grm. H.

0,0767 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 13,8 Ccm. N bei 16° und 760 Mm.; entsprechend 0,01608 Grm. N.

2. 0,0653 Grm. gaben, mit CuO und $PbCrO_4$ verbrannt, 0,1500 Grm. CO_2 und 0,0265 Grm. H_2O; entsprechend 0,0409 Grm. C und 0,0029 Grm. H.

0,1177 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 20,9 Ccm. N bei 16° und 760 Mm.; entsprechend 0,02436 Grm. N.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}O_2N_4$:		Gefunden: 1.	2.
C_{14}	168	62,68 C	62,41 C	62,66 % C
H_{12}	12	4,47 H	4,78 H	4 54 „ H
N_4	56	20,86 N	21,09 N	21,30 „ N
O_2	32	11,99 O	11,72 O	11,50 „ O
M	268	100,00	100,00	100,00 % .

Die benzolische Lösung, welche die Nitroaniline enthält, wurde zur Trockne verdampft, mit Benzol wieder aufgenommen und aus dem Filtrat eine in gelbbraunen Blättchen krystallisirende Substanz erhalten, deren Schmelzpunkt jedoch höher lag, als der des p-Nitroanilins. Reines p-Nitroanilin wurde einmal durch fractionirte Fällung der alkoholischen Lösung des Rohprodoktes des Azokörpers mit Wasser erhalten. Die Substanz war nicht mit Wasserdämpfen flüchtig, schmolz bei 147° und gab beim Eindampfen mit Salzsäure ein salzsaures Salz, welches auf Zusatz von viel Wasser wieder dissociirte. Ebenso konnte bei der Hydrolyse des rohen Azodicarbonanilids mittelst Salzsäure im Rohre p-Nitroanilin nach dem Erhitzen isolirt werden.

Azodicarbonanilid krystallisirt aus Aceton in tiefrothen, büschelförmig vereinigten, anisotropen kleinen Nadeln, welche zwischen 182°—183° schmolzen. Der Körper wird durch Reiben stark elektrisch und ist in Alkohol, Eisessig und Aceton leicht, in Wasser kaum löslich.

Uebergiesst man die Azoverbindung mit Wasser und erwärmt, so geht sie unter Zersetzung und Entfärbung in Lösung. In kalter concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit tiefrother Farbe auf und fällt beim Verdünnen mit Wasser unverändert wieder aus.

Azodicarbonanilid wird schon durch Kochen mit Salzsäure, oder mit Sodalösung unter Entfärbung in die Hydraziverbindung zurückverwandelt. Mittelst Zinn und Salzsäure wird es sehr leicht reducirt. Azodicarbonanilid wird zu diesem Zwecke in seinem 100fachen Gewicht concentrirter Salzsäure suspendirt und allmählich die berechnete Menge Zinn, zuletzt unter Erwärmen auf dem Wasserbade eingetragen. Hydrazidicarbonanilid scheidet sich alsbald als flockiger Niederschlag aus. Derselbe wurde filtrirt, ausgewaschen, getrocknet und aus Eisessig umkrystallisirt.

0,1102 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2503 Grm. CO_2 und 0,0516 Grm. H_2O; entsprechend 0,0682 Grm. C und 0,00573 Grm. H.

0,0962 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 16,9 Ccm. N bei 12° und 744 Mm.; entsprechend 0,02043 Grm. N.

	Berechnet für $C_{14}H_{14}N_4O_2$:		Gefunden:
C_{14}	168	62,22 C	61,96 % C
H_{14}	14	5,18 H	5,24 „ H
N_4	56	20,66 N	20,50 „ N
O_2	32	11,94 O	12,30 „ O
M	270	100,00	100,00 % .

Phenylcarbaminazid, $CO\begin{cases}NH.C_6H_5\\N_3\end{cases}$.

Salzsaures Phenylcarbaminsäurehydrazid wird in wenig Wasser gelöst, auf Zimmertemperatur abgekühlt, und zu der Lösung die berechnete Menge in Wasser gelöstes Natriumnitrit gesetzt. Nach schwachem Ansäuern mit Salzsäure trübt sich die Flüssigkeit; das Azid scheidet sich nach einiger Zeit vollständig als weisser Niederschlag ab. Derselbe wird abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und auf einem Thonteller im Exsiccator über Chlorcalcium getrocknet. Die Ausbeute ist befriedigend. Die Substanz wird am besten aus Alkohol unter Zuspritzen von Wasser bis zur beginnenden Trübung umkrystallisirt. Man erhält sie so in farblosen Blättchen, welche zwischen 103° und 104° schmelzen. Den von Curtius und Hofman[1]) angegebenen Eigenschaften habe ich nichts wesentliches hinzuzufügen.

[1]) Dies. Journ. [2] 53, 530.

0,2557 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 760 Mm. und 22° 76,2 Ccm. N; entsprechend 0,0825 Grm. N.

	Berechnet für $C_7H_6N_4O$:		Gefunden:
N_4	56	34,56 N	33,82 % N.

Versuche, Phenylcarbaminazid unter Umlagerung zu zersetzen.

Verhalten des Körpers gegen Wasser und Alkohol.

Das Azid ist gegen heisses Wasser, in dem es ganz unlöslich ist, sehr beständig. Erst beim Kochen wird es angegriffen. Durch zweistündiges Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 120° wird es dagegen vollständig in Kohlendioxyd, Diphenylharnstoff und Stickstoffwasserstoff zerlegt. Das Rohr zeigte beim Oeffnen starken Druck. Kohlendioxyd wurde nachgewiesen. In der wässrigen Lösung befanden sich farblose Nadeln. Dieselben wurden abfiltrirt und zeigten den Schmelzp. 235°.

0,1025 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2700 Grm. CO_2 und 0,0522 Grm. H_2O; entsprechend 0,0736 Grm. C und 0,0058 Grm. H.

0,1029 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 760 Mm. und 22° 11,9 Ccm. N; entsprechend 0,0134 Grm. N.

	Berechnet für $C_{13}H_{12}N_2O$:		Gefunden:
C_{13}	156	73,58 C	73,53 % C
H_{12}	12	5,66 H	5,83 „ H
N_2	28	13,21 N	13,50 „ N
O	16	7,55 O	7,14 „ O
M	212	100,00	100,00 % .

Die Substanz war also reiner Diphenylharnstoff, der in nahezu berechneter Menge sich bildet. Das Filtrat vom Diphenylharnstoff roch nach Stickstoffwasserstoff. Derselbe wurde als Stickstoffsilber charakterisirt.

Das Filtrat von Carbanilid zeigt, wenn man den Stickstoffwasserstoff verjagt, keinerlei Andeutungen, dass ein Derivat des Diamids, wenn auch nur in Spuren, darin enthalten sein könnte. Es reducirt ammoniakalische Silberlösung auch beim Erwärmen nicht und hinterlässt nach dem Eindunsten nur noch geringe Mengen von Carbanilid.

Phenylcarbaminazid löst sich leicht in Alkohol; die Lösung lässt nach langem Stehen auf Zusatz von Wasser die unveränderte Substanz wieder ausfallen. Durch anhaltendes Kochen

der Lösung tritt keine Gasentwicklung ein, wohl aber der Geruch nach Stickstoffwasserstoff. Durch zweistündiges Erhitzen mit absolutem Alkohol im geschlossenen Rohre auf 120° wird die Substanz vollständig in Stickstoffwasserstoff und Phenylurethan zerlegt. Das erkaltete Rohr zeigt beim Oeffnen keinen Druck und enthält eine farblose Flüssigkeit. Dieselbe wurde in Eiswasser eingegossen, worauf sich ein farbloser, krystallinischer Körper abschied, welcher bei 51° schmolz. Derselbe wurde mit Wasser wiederholt ausgewaschen und im Exsiccator getrocknet.

0,1309 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3137 Grm. CO_2 und 0,0810 Grm. H_2O; entsprechend 0,0855 Grm. C und 0,0090 Grm. H.

0,2018 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 15,1 Ccm. N bei 20° und 764 Mm; entsprechend 0,0173 Grm. N.

	Berechnet für $C_9H_{11}NO_2$:		Gefunden:
C_9	108	65,45 C	65,37 % C
H_{11}	11	6,66 H	6,85 „ H
N	14	8,48 N	8,66 „ N
O_2	32	19,41 O	19,12 „ O
M	165	100,00	100,00 % .

Die Substanz ist also Phenyläthylurethan, $C_6H_5NHCO_2C_2H_5$.

Das nach Stickstoffwasserstoff riechende weingeistige Filtrat wurde mit Silbernitrat gefällt. Nach eintägigem Stehen ist die Flüssigkeit klar; der Niederschlag besteht aus Stickstoffsilber.

Das Filtrat von Phenylurethan zeigte keine reducirenden Eigenschaften. Durch Eindampfen wurde eine weitere Menge fast reinen Urethans erhalten.

Phenylcarbaminazid und Anilin.

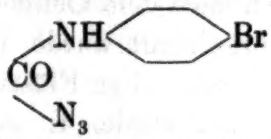
Erhitzt man eine alkoholische Lösung von Phenylcarbaminazid mit 2 Mol. Anilin mehrere Stunden lang am Rückflusskühler, so scheidet sich, nachdem der grösste Theil des Alkohols auf dem Wasserbade vertrieben ist, Carbanilid in langen, weissen Krystallen aus, welche bei 235° schmelzen.

0,1205 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 13,8 Ccm. N bei 22° und 768 Mm.; entsprechend 0,0157 Grm. N.

	Berechnet für $C_{13}H_{12}N_2O$:		Gefunden:
N_2	28	13,21 N	13,51 % N.

Das stark verdünnte Filtrat enthielt stickstoffwasserstoffsaures Anilin; es schied sich auf Zusatz von salpetersaurem Silber reichlich Stickstoffsilber aus.

Phenylcarbaminsäureazid und Brom,



p-Bromphenylcarbaminazid.

Aequimolekulare Mengen von Phenylcarbaminazid und trocknem Brom wurden in Tetrachlorkohlenstoff gelöst und am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt. Es entweicht sofort Bromwasserstoff. Die Reaction war nach 8 stündigem Erhitzen beendigt. Nach dem Verdunsten blieb eine kaum gelb gefärbte Krystallmasse zurück, welche abgepresst und aus Alkohol umkrystallisirt wurde.

0,0955 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 19,1 Ccm. N bei 16° und 764 Mm.; entsprechend 0,0223 Grm. N.

0,1432 Grm gaben nach Carius 0,1112 Grm. AgBr; entsprechend 0,04729 Grm. Br.

	Berechnet für $C_7H_5N_4OBr$:		Gefunden:
N_4	56	23,23 N	23,56 % N
Br	80	33,19 Br	33,02 „ Br.

Die aus Alkohol erhaltenen Krystalle schmelzen bei 126° unter Gasentwicklung und gehören wahrscheinlich dem rhombischen System an.

Die Verbindung $C_7H_5N_4OBr$ wird durch kochendes Wasser, worin sie unlöslich erscheint, allmählich unter Stickstoffwasserstoffentwicklung angegriffen. Sie wurde daher mehrere Stunden laug damit im geschlossenen Rohre auf 120° erhitzt. Nach dem Oeffnen entwich Kohlensäure. Der wässrige Inhalt war von weissen, perlmutterglänzenden Krystallschüppchen durchsetzt. Dieselben wurden abfiltrirt und aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Sie sublimirten unzersetzt in kleinen Nädelchen und zeigten im Uebrigen die Eigenschaften des p-Dibromcarbanilids.[1]) Der Gehalt an Stickstoff bestätigte diese Thatsache.

[1]) Ber. 2, 409; 15, 45.

0,0640 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 4,3 Ccm. N bei 13° und 754 Mm.; entsprechend 0,0050 Grm. N.

	Berechnet für $CO(NHC_6H_4Br)_2$:		Gefunden:
N_2	28	7,57 N	7,91 % N.

Letztere Substanz wurde weiter im Rohr mit Salzsäure auf 150° erhitzt. Es entwich nach dem Oeffnen des Rohres Kohlensäure. Der klare Röhreninhalt wurde mit Natronlauge neutralisirt. Es schied sich eine ölige Flüssigkeit aus, welche mit Wasserdampf übergetrieben wurde. In dem Destillat schieden sich lange, farblose Nadeln aus, welche den Schmelzpunkt des p-Bromanilins bei 63° zeigten.

Versuche mit Oxazid.

3,84 Grm. salzsaures Oxalhydrazin werden in möglichst wenig Wasser in einem Becherglas zur Lösung gebracht. Die Lösung wird mit Aether überschichtet und mittelst Kältemischung stark abgekühlt. Zu der salzsauren Lösung mit dem darüber geschichteten Aether lässt man unter beständigem Umrühren durch einen Tropftrichter langsam etwas weniger als die berechnete Menge Natriumnitrit fliessen. Während der Operation, welche von Anfang bis zu Ende von ziemlich lebhafter Gasentwicklung begleitet war, trübte sich die wässrige Lösung milchig von winzigen Nädelchen. Nach Beendigung der Reaction wurde der Aether abgezogen, die wässrige Flüssigkeit zweimal mit Aether ausgeschüttelt und der vereinigte ätherische Auszug mit wenig Wasser vorsichtig gewaschen.

Die über Chlorcalcium getrocknete ätherische Lösung enthält sehr viel freien Stickstoffwasserstoff, welcher mit dem Aether abdestillirt und in dem Destillat als Natronsalz durch Neutralisiren mit Natronlauge abgeschieden wurde. 3,84 Grm. salzsaures Oxalhydrazin gaben 0.6750 Grm. Stickstoffnatrium. Das Destillat hinterlässt einen krystallinischen Rückstand, der in Alkohol und Aether leicht löslich, in Wasser dagegen ganz unlöslich ist. Der Schmelzpunkt lag zwischen 96° und 97°; bei einem anderen Versuche gegen 80°. Diese Verbindung giebt auf Zusatz von Silbernitrat zur alkoholischen, neutral reagirenden Lösung keine Fällung von Stickstoffsilber. Beim Erwärmen mit Silberlösung tritt dagegen Abscheidung von Stick-

stoffsilber ein, während andrerseits nunmehr Oxalsäure nachgewiesen werden kann. Jedenfalls geht aus solchen Versuchen hervor, dass das Oxalazid bei seiner Bildung in wässriger Lösung schon grösstentheils normal verseift wird. Durch Aether wird Stickstoffwasserstoff neben Azid ausgezogen. Das einmal erhaltene Azid ist aber in alkoholischer oder ätherischer Lösung beständig. Bei der Behandlung mit kochendem Wasser entstand aber auch aus ihm keine Spur von durch Umlagerung sich bildendem Hydrazinsalz, sondern nur Oxalsäure und Stickstoffwasserstoff.

Das feste, mikrokrystallinische Produkt, welches sich reichlich in der wässrigen Lösung des salzsauren Oxalhydrazids auf Zusatz von Nitrit spontan unter Gasentwicklung ausscheidet, ist ebenfalls kein aus zunächst gebildetem Oxazid durch Umlagerung entstandenes Produkt, sondern das durch Oxydation aus dem Hydrazid entstehende Dihydrazid der Oxalsäure $\begin{matrix}CO—NH—NH—CO\\ |\\ CO—NH—NH—CO\end{matrix}$, welches Curtius und Schöfer[1]) bereits auf demselben Wege erhalten hatten.

Abgeschlossen, Kiel, Februar 1897.

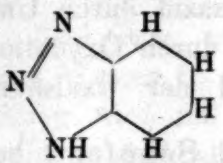
[1]) Dies. Journ. [2] 51, 194.

Ueber Ketochloride und o-Diketone des Phenylazimidobenzols und des Phenylpseudoazimidobenzols;

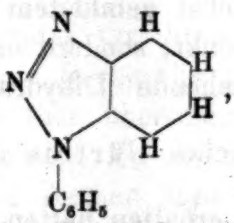
von

Th. Zincke und **E. Petermann.**

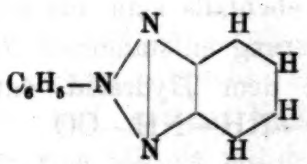
Unsere hier in Kürze mitgetheilten Versuche sind eine Fortsetzung der Untersuchung über Ketochloride und o-Diketone aus Azimidobenzol.[1]) Aehnlich wie dieses mit Hülfe des Nitro-, resp. Amidoderivates in ein Ketochlorid übergeführt werden kann, so auch Phenylazimidobenzol und das isomere Pseudoderivat:



Azimidobenzol



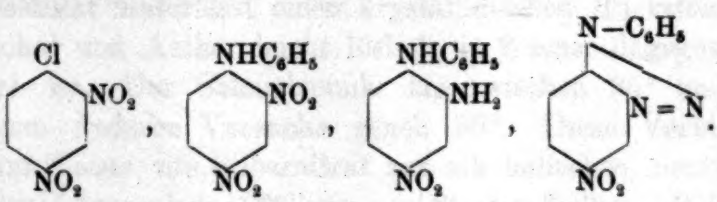
Phenylazimidobenzol



Phenylpseudoazimidobenzol.

Die Analogie dieser drei Verbindungen ist eine weitgehende; eine vollständige Uebereinstimmung in ihrem Verhalten zeigen sie jedoch nicht, der Einfluss der vorhandenen Phenylgruppe ist unverkennbar und ebenso macht sich auch die Verschiedenheit der Constitution des Stickstoffringes geltend. Während z. B. die Phenylgruppe in dem Azimidoderivat kein Chlor aufnimmt, unterliegt sie in dem Pseudoderivat der Substitution.

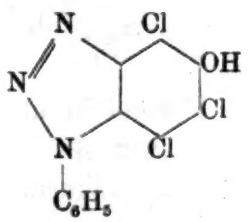
Das Ausgangsmaterial für die eine Reihe von Versuchen bildete das Nitrophenylazimidobenzol, welches leicht aus Dinitrochlorbenzol durch Einwirkung von Anilin, Amidiren und Diazotiren erhalten werden kann:



[1]) Dies. Journ. [2] 57, 319.

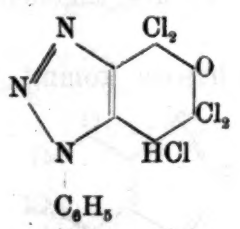
Ueber die Stellung der Nitrogruppe in diesem Azimidoderivat kann kein Zweifel aufkommen. Mit Zinn und Salzsäure wurde es in die Amidoverbindung übergeführt, und diese dann als salzsaures Salz der Einwirkung von Chlor unterworfen. Hierbei entsteht ein Ketochlorid, welchem die Formel: $C_6HCl_5O,N_3C_6H_5$ zukommt, während sich bei dem einfachen, nicht phenylirten Azimid unter gleichen Bedingungen die Verbindung: C_6Cl_4O,N_3H bildet. Behandelt man obiges Ketochlorid mit essigsaurem Kali, so giebt es Salzsäure ab und geht in das Ketochlorid $C_6Cl_4O,N_3C_6H_5$ über, welches der nicht phenylirten Verbindung entspricht und wie diese leicht und glatt zu einem Trichlorphenol, $C_6Cl_3(OH),N_3C_6H_5$, reducirt wird[1]), welches seinerseits durch Chlor wieder in das Tetrachlorketochlorid zurückgeht; ein Hexachlorketon bildet sich nicht.

Die Constitution des Phenolderivats kann nicht zweifelhaft sein, es enthält die OH-Gruppe an der Stelle, wo ursprünglich die NO_2-Gruppe stand; es muss ihm also die Formel:



zukommen.

Auch für das Ketochlorid, $C_6HCl_5O,N_3C_6H_5$, lässt sich die Constitution ohne Schwierigkeit feststellen; es wird der Formel:



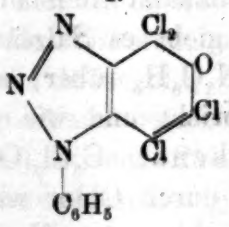
entsprechen, da man wohl mit Sicherheit annehmen darf, dass das H-Atom, welches der Substitution nicht unterliegt, das in

[1]) Das Pentachlorketon giebt bei der Reduction ein nicht trennbares Gemisch von Di- und Trichlorphenol, in welchem das erstere vorwaltet. Oxydirt man dieses Gemisch, so erhält man Mono- und Dichlor-o-chinon, letzteres in überwiegender Menge.

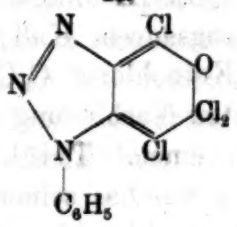
Metastellung zur Amidogruppe, resp. zum Sauerstoff befindliche ist. Dass ein H-Atom nicht direct durch Chlor ersetzt werden kann, muss dem Vorhandensein der Phenylgruppe zugeschrieben werden, da beim einfachen Azimid die Substitution eine vollständige ist.

Für das Ketochlorid, $C_6Cl_4O,N_3C_6H_5$, sind zwei Formeln in Betracht zu ziehen:

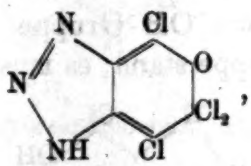
I.



II.

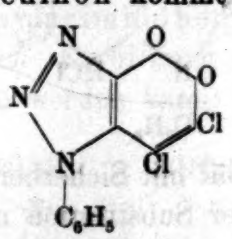


Im Hinblick auf das Verhalten des nicht phenylirten Azimids, welches in das Ketochlorid:



übergeht[1]), erscheint die Formel II als die wahrscheinlichere. Für sicher bewiesen dürfen wir sie aber noch nicht halten; eine einfache Spaltung des Ketochlorids ist bis jetzt nicht gelungen, Chlorkalklösung führt es sofort in die gleich zu erwähnende Dicarbonsäure über. Mit dem Ketochlorid, C_6Cl_4O,N_3H, theilt die Phenylverbindung die Eigenschaft, durch Salpetersäure in ein Dichlor-o-chinon überzugehen, von Wasser wird es dagegen nicht angegriffen.

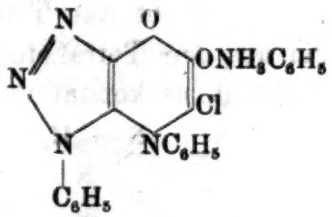
Dem Dichlor-o-chinon kommt jedenfalls die Formel:



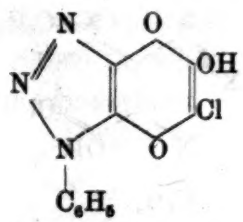
zu, es entspricht also dem Dichlor-β-Naphtochinon, welchem es auch im Aeussern und im Verhalten gleicht. Ausser auf

[1]) Dies. Journ. [2] 57, 326.

angegebene Weise entsteht dieses o-Chinon noch durch Oxydation des Trichlorphenolderivats. Wird es mit o-Phenylendiamin behandelt, so geht es in ein Azin über, genau wie das Dichlor-β-naphtochinon; mit Anilin findet Austausch von 1 At. Chlor statt, die entstehende Anilidoverbindung bindet aber noch 1 Mol. Anilin. Diesem Anilid wird die Formel:

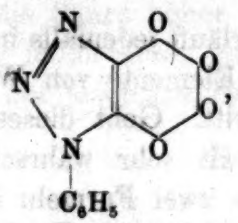


zukommen. Salzsäure zersetzt es in wenig glatter Weise, das entsprechende Chloroxychinon ist auf diese Weise kaum darzustellen. Leicht erhält man es dagegen direct aus dem Dichlor-o-chinon durch Behandeln mit Sodalösung. Es muss durch die Formel:

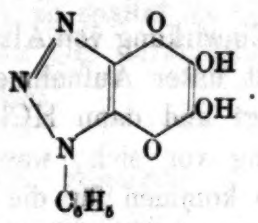


ausgedrückt werden und entspricht dem Chloroxynaphtochinon; mit Anilin geht es eine Verbindung ein, diese vermag jedoch keine Salzsäure aufzunehmen.[1])

Dieses Chloroxychinon, $C_6Cl(OH)O_2,N_3C_6H_5$, haben wir nun in derselben Weise umwandeln können, wie das Chloroxychinon, $C_6Cl(OH)O_2,N_3H$. Durch vorsichtige Behandlung mit Salpetersäure geht es in ein Tetraketon und dieses durch Sodalösung in ein Dioxydiketon über:



Tetraketon

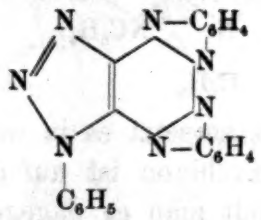


Dioxydiketon.

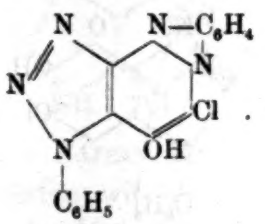
[1]) Vergl. dies. Journ. [2] 57, 321.

Letzteres entspricht dem Isonaphtazarin, gleicht ihm auch äusserlich, sowie im Verhalten gegen Sodalösung und Natronlauge. Es giebt ein tiefblaues Natriumsalz, welches aber in kaltem Wasser schwer löslich ist, während es von heissem Wasser mit schön blauer Farbe gelöst wird; beim Erkalten scheidet sich rothes Dioxydiketon aus, ein Zusatz von Sodalösung verhindert die Spaltung des Salzes.

Mit o-Phenylendiamin giebt das Tetraketoderivat ein Diazin, welches dem aus dem Tetraketon des Naphtalins erhaltenen vollständig gleicht, es kommt ihm die Formel:

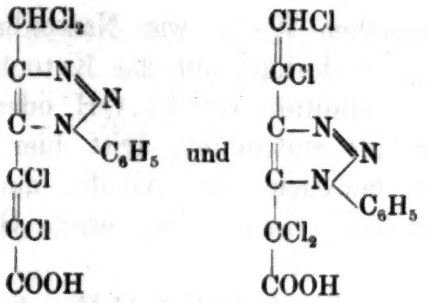


zu. Auch das Chloroxychinonderivat reagirt mit o-Phenylendiamin, es entsteht ein Eurhodol:



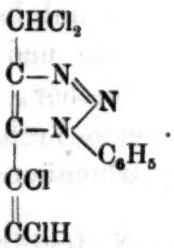
Was die Spaltung der beiden Ketochloride und des Dichlor-o-chinons angeht, so unterliegen dieselben sehr leicht einer solchen, aber nur das Ketochlorid, C_6HCl_5O, $N_3C_6H_5$, reagirt in einfacher Weise. Wird es mit Natronlauge behandelt, so bildet sich eine gut charakterisirte Säure von der Formel: $C_6H_2Cl_4O_2$, $N_3C_6H_5$; beim Erhitzen verliert diese Säure CO_2 und geht in einen indifferenten Körper, $C_5H_2Cl_4$, $N_3C_6H_5$, über.

Die Einwirkung von Alkali verläuft jedenfalls in der Weise, dass zuerst unter Aufnahme der Elemente von Wasser Spaltung erfolgt und dann HCl austritt. Geht dieses ohne neue Ringbildung vor sich, was uns als sehr wahrscheinlich erscheint, so kommen für die Säure zwei Formeln in Betracht, da die Spaltung zwischen CO und CCl_2 an zwei Stellen stattfinden kann:

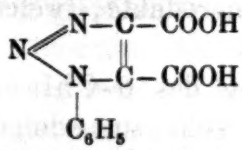


und

Für die indifferente, durch Abspaltung von CO_2 entstehende Verbindung kommt man dann, wie leicht ersichtlich, zu der Formel:



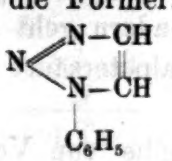
Die Säure sowohl, wie auch die indifferente Verbindung nehmen weder Chlor noch unterchlorige Säure auf, von Kaliumpermanganat wird die Säure in alkalischer Lösung rasch angegriffen und in die Dicarbonsäure:



übergeführt.

Die so erhaltene Säure ist identisch mit der von Michael[1]) aus Diazobenzolimid und Acetylendicarbonsäuremethylester dargestellten und als n-Phenylpyrro-(a-b)-diazoldicarbonsäure bezeichneten Säure. Michael giebt den Schmelzpunkt zu 150° an, wir fanden 147,5 — 148°. Der Methylester schmolz übereinstimmend mit den Angaben von Michael bei 127°.

Wird die Säure höher erhitzt, so spaltet sie CO_2 ab und geht in eine indifferente, ein dickes Oel darstellende Verbindung über, der jedenfalls die Formel:

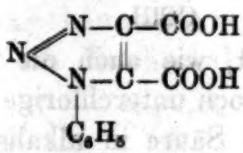


zukommt.

[1]) Dies. Journ. [2] 48, 94.

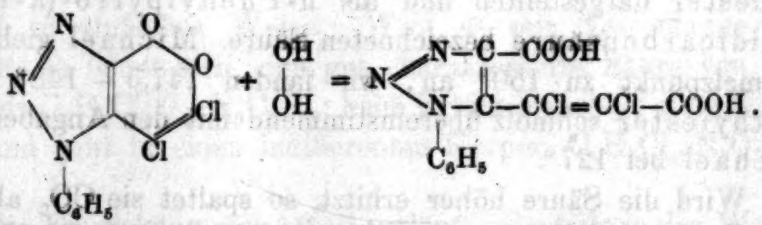
Ganz in derselben Weise wie Natronlauge wirkt auch merkwürdigerweise Chlorkalk auf das Ketochlorid, C_6HCl_5O, $N_3C_6H_5$ ein; eine Addition von Cl.OH oder von HO—OH, welche sonst so oft stattfindet, tritt hier nicht ein, der Chlorkalk wirkt lediglich wie Alkali, auch dann, wenn das darin vorhandene Kalkhydrat durch Salpetersäure abgestumpft wird.

Das Ketochlorid, $C_6Cl_4O,N_3C_6H_5$, und das Dichlor-o-chinon, $C_6Cl_2O_2,N_3C_6H_5$, verhalten sich Natronlauge und Chlorkalk gegenüber ganz anders wie das Ketochlorid, C_6HCl_5O, $N_3C_6H_5$. Natronlauge wirkt auf beide ein, die entstehenden Verbindungen sind aber harzig und haben sich bis jetzt nicht reinigen lassen. Von alkalischer, nicht aber von neutraler Chlorkalklösung werden beide Verbindungen rasch und leicht in die oben erwähnte Dicarbonsäure:



übergeführt, Zwischenprodukte, welche jedenfalls entstehen, waren nicht zu fassen.

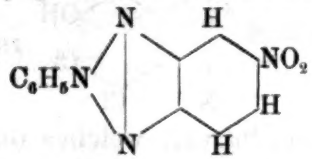
Die Ueberführung des o-Chinonderivats in die Dicarbonsäure wird wohl so erfolgen, dass sich zunächst HO—OH addirt und die entstehende Säure dann sofort weiter oxydirt wird:



Das Ketochlorid, $C_6Cl_4O,N_3C_6H_5$ unterliegt wohl nicht direct der Spaltung, sondern geht erst in das o-Chinon über, wie es ja auch durch Salpetersäure zum o-Chinon oxydirt wird.

Für die zweite Reihe von Versuchen sind wir von der Nitroverbindung des

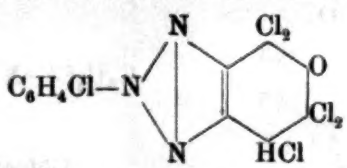
Phenylpseudoazimidobenzols,



ausgegangen, welche in guter Ausbeute durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Chlordinitrobenzol in alkoholischer Lösung erhalten werden kann.[1])

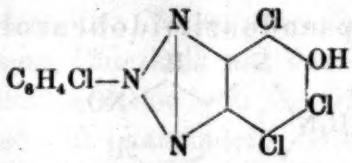
Die Nitroverbindung wurde mit Zinn und Salzsäure reducirt und das salzsaure Salz des Amidoderivats bei Gegenwart von Eisessig mit Chlor behandelt, ganz in derselben Weise, wie bei der isomeren Azimidoverbindung. Wie dort, so entsteht auch hier ein Ketochlorid, welches aber der Formel: $C_{12}H_5Cl_6N_3O$ entspricht, während das Ketochlorid der Azimidoreihe die Zusammensetzung: $C_{12}H_6Cl_5N_3O$ hat. Anscheinend ist also die Substitution zu Ende gegangen und auch das zu NH_2 in Metastellung befindliche H-Atom durch Chlor ersetzt worden. Die Zusammensetzung der Verbindung müsste dann durch die Formel $C_6Cl_6O,N_3C_6H_5$ ausgedrückt werden. Bei der Reduction liefert sie aber ein Tetrachlorphenol und beim Behandeln mit Kaliumacetat giebt sie Salzsäure ab und geht in ein Ketochlorid mit 5 At. Chlor über, was mit der obigen Annahme durchaus nicht in Einklang steht, wohl aber mit der Formel: $C_6HCl_5O,N_3C_6H_4Cl$. Diese hat sich denn auch im Laufe der Untersuchung als richtig herausgestellt, wir haben das Ketochlorid in eine chlorhaltige Dicarbonsäure überführen können, was nur möglich erscheint, wenn Chlor in der Seitenkette steht.

Das Ketochlorid aus dem Pseudoazimidderivat entspricht demnach, soweit die Vertheilung der Chloratome in dem Doppelring in Betracht kommt, dem Ketochlorid des isomeren Azimids, seine Constitution wird durch die Formel:



auszudrücken sein, während dem Tetrachlorphenol die Formel:

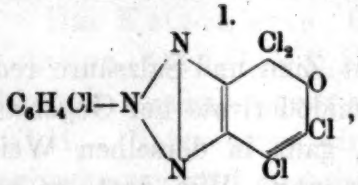
[1]) Vergl. hierüber dies. Journ. [2] **37**, 350; **40**, 252 u. Ber. **25**, 898.



zukommt.

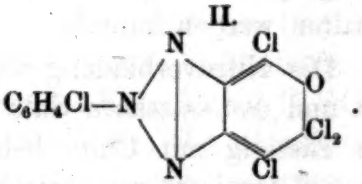
Für das Pentachlorderivat, welches durch Abspalten von HCl aus dem obigen Ketochlorid entsteht, kommen aber wieder zwei Formeln in Betracht:

I.



,

II.

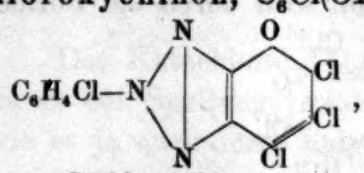


.

Welche die richtige ist, haben wir mit Sicherheit nicht entscheiden können, halten aber vorläufig die Formel I für die wahrscheinlichere, geben also dieser Verbindung eine andere Constitution wie der isomeren Azimidoverbindung. Der Grund dafür ist folgender: die Ketochloride C_6Cl_4O,N_3H und $C_6Cl_4O,N_3C_6H_5$ werden von Salpetersäure leicht zu den entsprechenden o-Chinonderivaten oxydirt, während das Pseudoazimid der Einwirkung dieser Säure widersteht. Die Formel I lässt ein solches Verhalten verstehen; eine derartige Verbindung kann nicht durch Oxydation in das o-Chinon übergehen, sondern nur durch einen hydrolytischen Process.

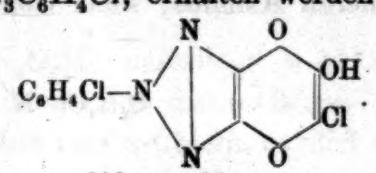
Die weiteren Umwandlungen stimmen dagegen vollständig mit dem überein, was in der Azimidreihe beobachtet worden ist. Das Vorhandensein von Chlor in der Seitenkette und ebenso die Verschiedenheit der Stickstoffgruppe sind ohne bemerkbaren Einfluss.

Durch Oxydation geht das Tetrachlorphenol, $C_6Cl_3(OH)$, $N_3C_6H_4Cl$, leicht in ein Dichlor-o-Chinon, $C_6Cl_2O_2,N_3C_6H_4Cl$, über und aus diesem kann durch Einwirkung von Soda ein Chloroxychinon, $C_6Cl(OH)O,N_3C_6H_4Cl$, erhalten werden:



,

Dichlor-o-chinon

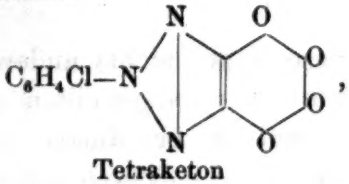


.

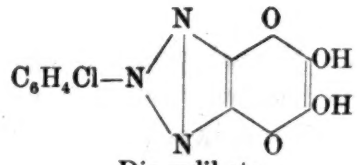
Chloroxychinon.

Beide Verbindungen reagiren mit o-Phenylendiamin, das Oxychinon unter Bildung eines Eurhodols.

Durch vorsichtige Oxydation kann das Chloroxychinonderivat übergeführt werden in ein Tetraketoderivat, welches durch Sodalösung sich in ein Dioxydiketon umwandelt:



Tetraketon

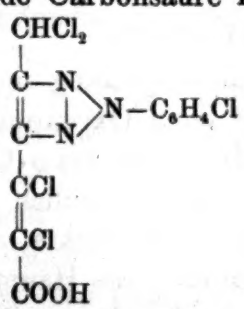


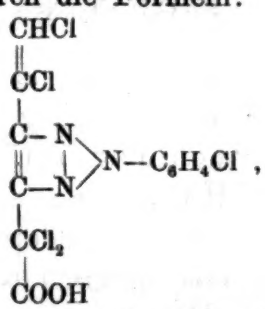
Dioxydiketon.

Letzteres gleicht wieder dem Isonaphtazarin, ist tiefroth gefärbt und giebt ein dunkelblaues Natriumsalz, welches, wie das entsprechende Salz der Azimidoreihe, in kaltem Wasser schwer löslich ist, sich aber in heissem Wasser mit blauer Farbe löst.

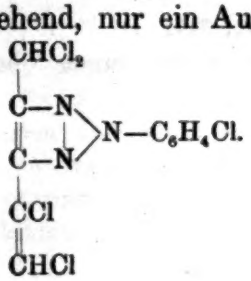
Aus dem Tetraketon kann mit o-Phenylendiamin leicht ein Diazin erhalten werden, welches sich den analogen Verbindungen zur Seite stellt.

In Bezug auf die Spaltung des Benzolringes ist die Analogie der Pseudoreihe mit der normalen Reihe keine so vollständige. Das Ketochlorid, $C_6HCl_5O,N_3C_6H_4Cl$, verhält sich Natronlauge gegenüber allerdings ebenso wie das oben erwähnte Chlorid der anderen Reihe; es nimmt unter Spaltung die Elemente des Wassers auf und giebt Salzsäure ab, die entstehende Carbonsäure kann durch die Formeln:

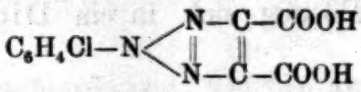




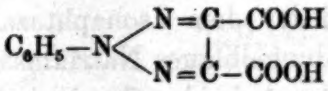
ausgedrückt werden. Beim Erhitzen spaltet die Säure CO_2 ab und geht in einen indifferenten Körper über, für welchen, von obigen Verbindungen ausgehend, nur ein Ausdruck möglich ist:



Kaliumpermanganat oxydirt die Carbonsäure sehr leicht, es entsteht eine Dicarbonsäure, welcher wir die Formel:

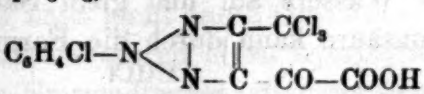


geben. Höchst wahrscheinlich ist diese Säure nichts anderes als ein Chlorderivat der von Pechmann[1]) dargestellten n-Phenylosotriazoldicarbonsäure, welche er durch die Formel:



ausdrückt. Gelingt es, diesen Zusammenhang direct oder indirect nachzuweisen, so würden die Pseudoazimide als Osotriazole aufzufassen sein.[2]) Die von Zincke beobachteten Bildungsweisen lassen sich mit einer solchen Auffassung ganz gut in Einklang bringen.

Chlorkalk wirkt auf das Ketochlorid, C_6HCl_5O, $N_3C_6H_4Cl$, nicht wie Natronlauge ein, es findet vielmehr Oxydation statt, welche aber nicht bis zur Dicarbonsäure geht. Die entstehende, schwer zu reinigende Säure entspricht, wie es scheint, der Formel: $C_{11}H_5Cl_4N_3O_3$, welche wohl so



interpretirt werden muss; es würde also Spaltung unter Anlagerung von Cl.OH erfolgt sein und dann Oxydation.

Das Ketochlorid, $C_6Cl_4O,N_3C_6H_4Cl$ und das o-Chinon, $C_6Cl_2O_2,N_3C_6H_4Cl$, geben mit Natronlauge, ähnlich wie die Verbindungen der Azimidoreihe, harzige Produkte, während sie von Chlorkalk energisch oxydirt werden. Als Hauptprodukt entsteht die Dicarbonsäure, doch macht deren Reinigung Schwierigkeiten.

---

[1]) Ann. Chem. 262, 311.

[2]) Vergl. auch Anschütz, organ. Chem. 2, 548.

Zur Kenntniss des Acetylentetrabromides und des Tribromäthylens;

von

K. Elbs und J. Newmann.

Durch die fabrikmässige Gewinnung des Calciumcarbides ist das Acetylen und damit auch das Acetylentetrabromid eine bequem in grösserer Menge erhältliche Verbindung geworden. Dieser Sachverhalt gab Veranlassung, unsere Kenntnisse über die chemischen Reactionen des Acetylentetrabromids etwas zu vervollständigen.

Darstellung des Acetylentetrabromides.

Aus Calciumcarbid und Wasser entwickeltes Acetylen wird in kräftigem Strome erst durch 2 Waschflaschen, welche mit Salzsäure angesäuerte Quecksilberchloridlösung enthalten[1]), dann in 2 grosse, mit je 500 Grm. Brom und etwas Wasser beschickte Waschflaschen geleitet. Im Sonnenschein erfolgt die Absorption des Acetylens durch das flüssige Brom sehr rasch und man muss für gute Kühlung dadurch sorgen, dass man die Bromflaschen in stetig sich erneuerndes kaltes Wasser untertaucht. Nach Beendigung der Reaction enthalten die Flaschen eine schwere, ölige, nahezu farblose Flüssigkeit, welche man mit Wasser und etwas Natriumbisulfitlauge wäscht, trocknet und im luftverdünnten Raume destillirt; das reine Acetylentetrabromid siedet unter 15 Mm. Quecksilberdruck bei 124°—126°. Braucht man kein trocknes, ganz reines Produkt, so genügt es, das rohe Tetrabromid mit Wasserdampf zu destilliren. Die Ausbeute kommt etwa dem Gewichte des angewendeten Broms gleich.

---

[1]) Diese Waschflüssigkeit ist zur Reinigung des Acetylens von Phosphorwasserstoff durch A. Bergé u. A. Reichler (Chem. Centralbl. 1897, 1, 632) empfohlen worden und erfüllt ihren Zweck ausreichend; freilich hat Biginelli (Chem. Centralbl. 1898, 1, 925) nachgewiesen, dass sie auch das Acetylen nicht unverändert lässt, sondern damit eine Verbindung Cl . CH≡CH . HgCl bildet, allein ein kleiner Verlust an Acetylen kommt nicht in Betracht.

Reduction des Acetylentetrabromides.

Durch Reduction von Acetylentetrabromid in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub hat Anschütz[1]) mit guter Ausbeute Acetylendibromid dargestellt. Wir hofften vergeblich, durch Verwendung von Eisessig ein wesentlich anderes Ergebniss zu erhalten. Neben geringen Mengen von Monobromacetylen entstand nur ein bei 110° siedendes Oel, welches leicht auf 1 Mol. 2 At. Brom addirt unter Bildung von Acetylentetrabromid, also Acetylendibromid ist.

Setzt man zu einer alkoholischen Lösung von Tetrabromid allmählich alkoholisches Natriumalkoholat und Zinkstaub im Verhältniss von 2 Mol. Natriumalkoholat und 1 At. Zink auf 1 Mol. Bromid und erwärmt die Mischung 4 Stunden lang am Rückflusskühler, so gehen ziemlich reichlich selbstentzündliche Dämpfe von Bromacetylen weg; das durch Wasser ausgefällte Oel lässt sich durch Destillation leicht in 3 Fractionen trennen:

I. Siedep. bis 110°: viel. (Acetylendibromid.)
II. Siedep. 130°—135°: wenig. (Aethylenbromid.)
III. Siedep. 163°—165°: viel. (Tribromäthylen.)

Hauptreactionen sind also:

I. $CHBr_2 - CHBr_2 + Zn = CHBr = CHBr + ZnBr_2$ und
III. $CHBr_2 - CHBr_2 + C_2H_5ONa = CHBr = CBr_2 + NaBr + C_2H_5OH$,

während

II. $CHBr_2 - CHBr_2 + 2H + Zn = CH_2Br - CH_2Br + ZnBr_2$ und
IV. $CHBr_2 - CHBr_2 + Zn + C_2H_5ONa = CH \equiv CBr + ZnBr_2 + NaBr + C_2H_5OH$

Nebenreactionen sind.

Verwendet man als Reductionsmittel für Acetylentetrabromid in alkoholischer oder ätherischer Lösung Aluminiumspähne im Ueberschuss und erwärmt am Rückflusskühler so lange, bis reichliche Wasserstoffentwicklung eintritt, so erhält man neben geringen Mengen von Bromacetylen und Bromäthyl nur Acetylendibromid; mit amalgamirten Aluminiumspähnen verläuft die Reaction so rasch und glatt, dass sie als gute und bequeme Darstellungsmethode des Acetylendibromids gelten kann.

Zinnchlorür und Acetylentetrabromid wirken in alkoholischer Lösung am Rückflussküler nur langsam und unvoll-

[1]) Anschütz, Ann. Chem. 221, 138.

ständig auf einander ein; noch träger reagirt schwefligsaures Natrium; in beiden Fällen entsteht fast ausschliesslich Acetylendibromid.

Austausch von Brom gegen Jod oder Essigsäurereste.

Die Versuche, im Acetylentetrabromid die Bromatome theilweise oder ganz durch Jodatome oder Essigsäurereste zu ersetzen mittelst Jodkalium, bez. Bleizucker, verliefen ergebnisslos.

Jodkalium wirkt äusserst träge unter Bildung von Tribromäthylen.

Etwas rascher reagirt Bleiacetat; eine Lösung von 150 Grm. krystallisirtem Bleizucker in 400 Grm. Alkohol, am Rückflusskühler im Sieden erhalten und allmählich mit 65 Grm. Acetylentetrabromid versetzt, scheidet langsam krystallinische Flocken und Krusten von Bromblei aus, welche nach 20 Stunden keine weitere Zunahme zeigen. Bei der Aufarbeitung findet sich neben Bromblei, freier Essigsäure und wenig unverändertem Tetrabromid nur Tribromäthylen, welches durch seinen Siedep. 163°–165° und die Bildung von Pentabromäthan beim Behandeln mit Brom leicht zu erkennen ist.

Einwirkung von Aminen und Ammoniak.

Anilin wirkt unter den verschiedenartigsten Versuchsbedingungen fast ausschliesslich Bromwasserstoff entziehend auf Acetylentetrabromid ein im Sinne der Gleichung:

$$CHBr_2—CHBr_2 + C_6H_5NH_2 = CHBr{=}CBr_2 + C_6H_5NH_2 \,.\, HBr.$$

Das durch Destillation mit Wasserdampf aus saurer Flüssigkeit übergetriebene schwere Oel siedete in allen Fällen nach dem Trocknen zwischen 162° und 166°; der Bromgehalt der bei 164° siedenden Fraction betrug:

	I.	II.
Br	90,4	90,3 %.

Das Molekulargewicht, bestimmt durch Gefrierpunktserniedrigung von Eisessig:

$$M = 250.$$

Für C_2HBr_3 berechnet sich:

$$Br = 90{,}6\ \%.$$
$$M = 265.$$

Es lag also Tribromäthylen, $CHBr{=}CBr_2$, vor. Nebenbei war noch in leicht nachweisbarer Menge Fuchsin entstanden, dagegen keinerlei Amin, welches sich durch Austausch von Br gegen C_6H_5NH— aus Acetylentetrabromid und Anilin gebildet haben könnte. Dieser Befund widerspricht der Angabe von Sabanejeff[1]), dass er aus Acetylentetrabromid und Anilin ein Acetylenphenylamin erhalten habe von der Zusammensetzung $C_{20}H_{19}N_3$ (Acetylentriphenyltriamin). Ob hierfür der Grund darin liegt, dass wir nie die Versuchsbedingungen Sabanejeff's getroffen haben, oder dass in dem damals schwer zugänglichen Tetrabromid Sabanejeff's Verunreinigungen vorhanden waren, wagen wir nicht zu entscheiden.

Dimethylanilin reagirt im Wesentlichen wie Anilin auf das Tetrabromid und liefert reichlich Tribromäthylen. Doch bildet sich hier auch, freilich ganz untergeordnet, eine Ammoniumbase durch Addition der beiden Componenten; analysenreines Material konnten wir jedoch bei der geringen Menge und der schwierigen Reinigung des Produktes nicht gewinnen.

Alkoholisches Ammoniak setzt sich nach Sabanejeff[2]) mit Acetylentetrabromid beim Erhitzen im Einschmelzrohr um nach der Gleichung:

$$CHBr_2{-}CHBr_2 + NH_3 = CHBr{=}CBr_2 + NH_4Br.$$

Diese Reaction geht jedoch so leicht und rasch vor sich, dass kein Erhitzen im Einschmelzrohr, ja überhaupt keine äussere Wärmezufuhr nöthig ist und eine sehr gute Darstellungsmethode des Tribromäthylens sich darauf gründen lässt.

Man löst Acetylentetrabromid in der erforderlichen Menge 96procent. Alkohol und leitet in diese Lösung gut getrocknetes Ammoniakgas. Nach kurzer Zeit erwärmt sich die Flüssigkeit etwas und es fallen dichte Flocken von Bromammonium aus; sobald nach dem Absitzen des Niederschlages beim weiteren Einleiten von Ammoniak nichts mehr ausfällt, filtrirt man die Flüssigkeit, fällt das Filtrat mit Wasser, trocknet das ausgeschiedene Oel mit Chlorcalcium und erhält durch einmalige Destillation reines, zwischen 163° und 165° siedendes Tribromäthylen in nahezu quantitativer Ausbeute. Diese Herstellungsweise dürfte auch einer anderen, von Sabanejeff und

---

[1]) Sabanejeff, Ann. Chem. 178, 125. [2]) Das. S. 122.

Dworkowitsch[1]) angegebenen vorzuziehen sein, wonach man eine alkoholische Lösung von Acetylentetrabromid mit Kaliumacetat und Natriumcarbonat 24 Stunden lang kocht.

Umwandlung von Acetylentetrabromid in Hexabromäthan.[1])

Brom ist sowohl im offenen Gefässe als im Einschmelzrohr bei 150° ohne Einwirkung auf das Tetrabromid; ebenso Phosphorpentabromid. Aluminiumbromid und Brom dagegen erzeugen Hexabromäthan, wenn man Tetrabromid, Brom und Aluminiumspähne in einem Einschmelzrohr mit feiner, offener Kapillare wenige Stunden auf 90°—95° erwärmt, wobei aus der Kapillare andauernd Dämpfe entweichen, die aus Brom und Bromwasserstoff bestehen. Dieses Verfahren eignet sich nicht zur Darstellung von Hexabromäthan, da reichlich harzige Substanzen auftreten, welche die Reinigung des Hexabromides erschweren.

Im Laufe der oben beschriebenen Untersuchungen hatten wir mehrere 100 Grm. Tribromäthylen gewonnen und benutzten diesen Vorrath, das chemische Verhalten dieser bisher nur schwer erhältlichen Substanz näher kennen zu lernen.

Brom addirt sich leicht nach der Gleichung:

$$CHBr{=}CBr_2 + Br_2 = CHBr_2 - CBr_3.$$

Wenn man zu Tribromäthylen langsam Brom tröpfelt, solange unter gelinder Selbsterwärmung Entfärbung eintritt, so erhält man ein dickes, gelbliches, bald erstarrendes Oel. Man setzt wenig Petroläther zu, bis in der Wärme klare Lösung eingetreten ist und erhält beim Erkalten in fast quantitativer Ausbeute farblose, bei 53° schmelzende Prismen von Pentabromäthan.

Jod wirkt auch unter Druck in höherer Temperatur für sich allein sowohl wie mit Zusatz von rothem Phosphor oder rothem Phosphor und Jodwasserstoffsäure nur wenig auf Tribromäthylen ein.

---

[1]) A. Mouneyrat (Chem. Centralbl. 1898, 1, 882) hat inzwischen über diese Reaction auch berichtet.

Chlor liefert mit Tribromäthylen nicht das normale Additionsprodukt Dichlortribromäthan:

$$CHBr{=}CBr_2 + Cl_2 = CHBrCl{-}CBr_2Cl,$$

sondern das Substitutionsprodukt Monochlortribromäthylen:

$$CHBr{=}CBr_2 + Cl_2 = CClBr{=}CBr_2 + HCl.$$

Man leitet in Tribromäthylen getrocknetes Chlorgas ein; nach einiger Zeit erwärmt sich das Oel schwach unter Entwicklung von Chlorwasserstoff. Wenn die Erwärmung und Chlorwasserstoffentwicklung nachgelassen hat, destillirt man das Reactionsprodukt im luftverdünnten Raume aus einem Paraffinbad; anfänglich geht unverändertes Tribromäthylen über; dann steigt die Temperatur, ohne dass etwas überdestillirt. Jetzt giesst man den Rückstand aus und kühlt ihn ab, bis er erstarrt und löst ihn hierauf in möglichst wenig Petroläther; beim freiwilligen Verdunsten erhält man farblose, bei 35° schmelzende Nadeln von Monochlortribromäthylen.

	Berechnet für C_2ClBr_3:	Gefunden: 1.	2.
Br	80,1	80,0	80,0 %
Cl	11,8	11,6	11,5 „
Halogen	91,9	91,6	91,5 %.

Dieses Chlortribromäthylen ist bereits von Denzel[1]) aus Monochlortetrabromäthan dargestellt worden; der oben beschriebene Weg dürfte zu seiner Gewinnung der bequemere sein.

Uebergiesst man Chlortribromäthylen (1 Mol.) mit Brom (1 Mol.), wobei auch das unreine, flüssige Rohprodukt brauchbar ist, so bildet sich im Sonnenlicht durch Addition von Brom ein fester Körper, der nach einmaligem Umkrystallisiren aus Petroläther rein ist und bei 170° schmilzt.

Eine Analyse ergab:

	Berechnet für C_2ClBr_5:	Gefunden:
Br	87,0	86,9 %
Cl	7,7	7,6 „
Halogen	94,7	94,5 %.

Es liegt also das gleichfalls von Denzel[1]) schon dargestellte Monochlorpentabromäthan vor.

---

[1]) Denzel, Ber. 12, 2208; 2207.

Beim Einleiten von Chlor in Tribromäthylen erhält man durchschnittlich nur 50% der berechneten Menge an Chlortribromäthylen, da auch bei andauernder Behandlung mit Chlor ein Theil des Tribromäthylens unangegriffen bleibt; die Ausbeute erhöht sich auf 80%, wenn man ein Gemisch von 13 Grm. Tribromäthylen und 10—12 Grm. Phosphorpentachlorid im Rohr 2 Stunden lang auf 200° erhitzt, den Rohrinhalt nach dem Erkalten mit Wasser durchschüttelt und das allmählich erstarrte Produkt aus Petroläther umkrystallisirt.

Durch andauerndes Einleiten von Chlor in mit Jod versetztes Tribromäthylen, erst in der Kälte, später in der Wärme, gelingt es nicht, Trichlortribromäthan darzustellen; die Reaction bleibt bei der Bildung von Monochlortribromäthylen stehen.

Zinkstaub reducirt eine heisse Eisessiglösung von Tribromäthylen im Wesentlichen zu Acetylen:

$$CHBr{=}CBr_2 + 4H = 3HBr + CH{\equiv}CH;$$

nebenbei bildet sich, namentlich im Anfang, etwas Monobromacetylen. Es findet eine langsame, regelmässige Gasentwicklung statt; flüssiges Brom verschluckt das Gas nahezu vollkommen; nach Entfernung des überschüssigen Broms und Trocknen des farblosen Oeles mit entwässertem Kupfervitriol zeigte eine Destillation im luftverdünnten Raume sowie eine Halogenbestimmung:

	Berechnet für $C_2H_2Br_4$:	Gefunden:
Br	92,5	92,3 %

dass reines Acetylentetrabromid vorliegt.

Warme concentrirte Schwefelsäure erzeugt aus Tribromäthylen Pentabromäthan; diese Umwandlung erklärt sich wohl so, dass ein Theil des Tribromids durch die Schwefelsäure oxydirt wird unter Bildung von Kohlendioxyd, Bromwasserstoff und Brom; das freie Brom addirt sich an das Tribromäthylen und liefert das gegen concentrirte Schwefelsäure sehr widerstandsfähige Pentabromäthan.

Wenn man 15 Grm. Tribromäthylen mit 45 Grm. concentrirter Schwefelsäure übergiesst, bis zum Auftreten von Bromdämpfen erwärmt, dann unter stetem Umschütteln bis zum Verschwinden des freien Broms abkühlen lässt und diese Behandlung 4 bis 5 Mal wiederholt, so scheidet sich beim Eingiessen in Wasser ein farbloser, fester Körper aus, welcher

nach einmaligem Umkrystallisiren aus Petroläther bei 53°—54° schmilzt. Hiernach und nach dem Aussehen könnte die Substanz Tetrabromäthylen oder Pentabromäthan sein. Die Halogenbestimmung ergab:

	Berechnet für		Gefunden:	
	C_2Br_4:	C_2HBr_5:	1.	2.
Br	93,0	94,1	93,8	93,7 %

Durch die Einwirkung von Chlor konnte aus Tetrabromäthylen Dichlortetrabromäthan, $CClBr_2—CClBr_2$, oder Dichlordibromäthylen, CClBr=CClBr, auf alle Fälle ein symmetrisch gebauter Körper entstehen, aus Pentabromäthan dagegen Monochlorpentabromäthan, $CClBr_2—CBr_3$, oder Monochlortribromäthylen, CClBr=CBr_2, jedenfalls nur ein asymmetrisches Derivat. Bei der Einwirkung von Chlor auf das eben geschmolzene Produkt der Schwefelsäurereaction bildete sich in der That reichlich Monochlortribromäthylen, welches durch seinen Schmelzp. 35° und eine Halogenbestimmung nachgewiesen wurde:

	Berechnet für C_2ClBr_3:	Gefunden:
Br	80,1	79,9 %
Cl	11,8	11,6 „
Halogen	91,9	91,5 %.

Hierdurch ist die Umwandlung des Tribromäthylens in Pentabromäthan durch concentrirte Schwefelsäure festgestellt. Nach Demole[1]) soll die Luft eine ähnliche oxydirende Wirkung auf Tribromäthylen ausüben, wie wir sie für concentrirte Schwefelsäure beobachtet haben, und zwar im Sinne der Gleichung:

$$3\,CHBr=CBr_2 + 3\,O + H_2O = CHBr_2—CBr_3 + 2\,CHBr_2—COOH.$$

Uns ist es nicht gelungen, diese Angabe zu bestätigen; doch sollen diese Versuche gelegentlich wieder aufgenommen werden.

Erwärmt man Tribromäthylen mit dem doppelten Gewichte rauchender Schwefelsäure, bis eine schwache Reaction beginnt, so geräth das Gemisch bald ins Sieden, färbt sich dunkelroth und entwickelt massenhaft braungelbe Dämpfe, in denen sich leicht Brom, Bromwasserstoff und Kohlendioxyd

[1]) Demole, Bull. 29, 207; 34, 304. — Ber. 11, 318.

nachweisen lässt; nach kurzer Zeit ist die organische Substanz völlig zerstört.

Leitet man aus Arsenik und Salpetersäure entwickeltes Salpetrigsäureanhydrid in Tribromäthylen, so erwärmt sich die Flüssigkeit und färbt sich schwarzbraun; nachdem sie ihre frühere Temperatur wieder angenommen hat, wäscht man sie gründlich mit Wasser und erhält so ein gelbes, leicht zersetzliches Oel, welches man der Destillation im Vacuum unterwirft; der Vorlauf besteht aus unverändertem Tribromäthylen; die Hauptmenge destillirt unter 21 Mm. Quecksilberdruck zwischen 108° und 110° als blassgelbes, schweres, stechend riechendes Oel, welches beim Erhitzen im offenen Gefässe unter Entwicklung von Stickoxyden sich zersetzt.

Die Brombestimmung ergab:

	Berechnet für $C_2Br_3NO_2$:	Gefunden: 1.	2.
Br	77,4	77,2	77,1 %

Diese Werthe sprechen also für das Vorhandensein eines Mononitrotribromäthylens, dessen Bildung auf dem beschriebenen Wege leicht verständlich erscheint.

Während wir damit beschäftigt waren, den endgültigen Beweis für unsere Annahme zu führen, erschien die interessante Abhandlung von R. Scholl und M. Brenneisen[1]), worin das durch Destillation von Tribromtrinitroäthan gewonnene Tribromnitroäthan, $CBr_2{=}CBr.NO_2$, sowie sein Bromadditionsprodukt, das Pentabromnitroäthan, beschrieben wird. Wir konnten uns folglich auf einen Vergleich beschränken, welcher die Identität der beiden auf verschiedenen Wegen erhaltenen Substanzen bewies; denn abgesehen von der Uebereinstimmung des Siedepunktes entstand durch Erhitzen mit der gleichmolekularen Menge Brom im Rohr auf 100° das bei 147° schmelzende Pentabromnitroäthan.

Im Anschluss an die oben erwähnte Chlorirung des Tribromäthylens wurde auch das Verhalten des Chlors gegen Pentabromäthan untersucht. Gasförmiges Chlor übt keine Wirkung auf eben geschmolzenes (54°) Pentabromäthan; erhöht

[1]) R. Scholl u. M. Brenneisen, Ber. 31, 650.

man jedoch die Temperatur auf 200°—205°, so entweichen Chlorwasserstoff und Brom; die nach zweistündigem Einleiten von Chlor abgekühlte Reactionsmasse erstarrte krystallinisch und lieferte beim Umkrystallisiren aus Petroläther farblose, bei 35° schmelzende Nadeln von Monochlortribromäthylen, welches durch Addition von Brom sich glatt in Monochlorpentabromäthan verwandeln liess. Es entsteht also aus Tribromäthylen und Pentabromäthan durch Chlorirung das nämliche Produkt, Monochlortribromäthylen. Vermuthlich verläuft die Reaction in 2 Phasen:

1. $CHBr_2—CBr_3 + Cl_2 = CClBr_2—CBr_3 + HCl$.
2. $CClBr_2—CBr_3 = CClBr{=}CBr_2 + Br_2$.

Durch Antimonpentachlorid wird Pentabromäthan in Hexachloräthan umgewandelt. Erhitzt man 10 Grm. Pentabromäthan mit 15 Grm. Antimonpentachlorid im Rohr 2 Stunden lang auf 160°, wäscht den dickflüssigen Rohrinhalt mit verdünnter Salzsäure und krystallisirt den Rückstand aus Petroläther um, so erhält man eine farblose, krystallinische, bei 186° schmelzende Masse mit den bekannten Eigenschaften des Hexachloräthans.

Es wurde ein Gehalt von 89,6% Cl gefunden, während sich 89,9% Cl für Hexachloräthan berechnen.

Giessen, im August 1898.

Das Magnet-Radiometer;

von

Nic. Teclu.

(Mit einer Tafel.)

Die sich mehrenden Anforderungen auf dem Gebiete der Diaphanitätsbestimmungen veranlassten mich, mein Diaphanometer[1]) für praktische Untersuchungszwecke einzurichten. Die Bestimmungen mit demselben erfolgen nunmehr nicht auf Grund der gleichen Rotationsgeschwindigkeit der Schaufeln zweier Radiometer, sondern durch den Schaufelausschlag eines einzigen hier in Verwendung stehenden Radiometers. Es ist nämlich die Anordnung getroffen, dass die äusserste Spitze einer Radiometerschaufel mit einer sehr dünnen Eisenschicht, im Gewichte von 2—3 Milligrm., festhaftend bekleidet ist. Hierdurch kann die Bewegung der Radiometerschaufeln nicht nur durch die Wirkung der Strahlen, sondern auch durch das Annähern eines Magnetes bewerkstelligt werden, und es wird für den Fall der gleichzeitigen Einwirkung beider Kräfte auf das Radiometer die jeweilige Stellung der mit Eisen versehenen Schaufelspitze der Resultirenden aus der Strahlen- und Magnetwirkung entsprechen. Das erwähnte Radiometer befindet sich in einer innen und aussen geschwärzten Messinghülse, durch deren Fuss nach der rechten Seite hin eine Messingschiene mit Millimetereintheilung und Nonius in horizontaler Lage angebracht ist; der Nullpunkt derselben befindet sich in der verlängert gedachten Axe des Radiometers. Auf der Schiene aufgesetzt, durch eine Schraube beweglich, befindet sich in einer wie früher erwähnten gleichen Messinghülse die Lichtquelle. Damit die Strahlen derselben auf die Radiometerschaufeln einwirken können, haben sowohl die Radiometerhülse als auch jene der Lichtquelle einander zugewendete gleich grosse[2]) kreisrunde Oeffnungen. Auf der sich gegenüber befindlichen Seite der angeführten Radiometeröffnung ist noch

[1]) Dies. Journ. (1893) **47**, 578.

[2]) Der Durchmesser dieser Oeffnungen beträgt je 60 Mm.

eine etwas kleinere[1]) kreisrunde Oeffnung in der Hülse vorhanden, die dazu dient, um den Magnet bis zur Glaswand des Radiometers annähern zu können. Die Centren der Oeffnungen sowohl als auch des Magnetes, des Radiometers und der Lichtquelle befinden sich in einer Horizontallinie. Der Magnet ist an dem vom Radiometer abgewendeten Ende mit einem Messingstabe in Verbindung gesetzt, welcher mit einer Millimeterscala und dem dazugehörigen Nonius versehen ist. Das andere Ende desselben ruht auf einem Stative und steht mit einer Schraubenvorrichtung derart in Verbindung, dass der Stab und somit auch der Magnet in horizontaler Richtung bewegt werden kann, um denselben dem Radiometer annähern oder von demselben entfernen zu können. Endlich besitzt das Radiometergehäuse an der Vorderseite und an der Rückseite zwischen der Licht- und Magnetöffnung noch je einen kreisrunden Ausschnitt von der Grösse und Lage der Magnetöffnung. Durch diese lassen sich die Bewegungen der Radiometerschaufeln beobachten; die Bewegungsgrösse derselben wird durch den Ausschlag einer Schaufelspitze hinter der Millimeterscala ersichtlich, welch' letztere auf der Aussenseite der Radiometerglaswand angebracht ist und von der Rückseite beleuchtet wird.[2])

Um bei Diaphanitätsbestimmungen eine Lichtquelle benutzen zu können, welche während der Zeitdauer[3]) der auszuführenden Bestimmungen eine beständige und genau controllirbare Lichtintensität äussert, steht hier der electrische Strom in Anwendung. Accumulatoren, deren Leistungsfähigkeit 50 Amp. und 12 Volt beträgt, liefern den Strom für eine Edison-Lampe, sowie für den Electromagnet, während eine andere Stromquelle von 7,2 Amp. und 3 Volt für die kleine Lampe in Anwendung kommt. Im Stromkreis der ersteren, mit welchem der Electromagnet vermittelst Neusilberdrähten von 350 Cm. Länge und 0,4 Mm. Dicke verbunden ist, befindet sich auch ein Ampère- und ein Voltmeter.

---

[1]) Sie beträgt im Durchmesser 30 Mm.

[2]) Dies erfolgt mit einer schwach leuchtenden, durch mattgeschliffenes Glas abgeblendeten Glühlampe, deren Licht die Schaufeln des Radiometers nicht in Bewegung zu setzen vermag.

[3]) Sie beträgt 3—5 Secunden.

Um relative Bestimmungen ausführen zu können, handhabt man dieses Magnetradiometer, indem man zunächst die Beleuchtung der Scala bewerkstelligt, sodann die Oeffnung der Lampe verschliesst und den Stromcontact derselben herstellt. Unter diesen Umständen tritt der Electromagnet in Wirksamkeit. Die mit Eisen versehene Radiometerschaufel weist dann auf den Nullpunkt der Radiometerscala. Entfernt man nun den Verschluss der Lampe, so wird die Schaufelspitze, je nach der Entfernung der Lichtquelle und dem Abstand des Electromagnetes, entweder in Ruhe bleiben oder längs der Theilstriche der Scala von rechts nach links in Bewegung geraten. Durch Verschieben des Electromagnetes und der Lampe gegen das Radiometer oder in entgegengesetzer Richtung hat die Einstellung in der Weise zu erfolgen, dass die Zeigerschaufel möglichst leicht durch die Wirkung der Strahlen vom Nullpunkte in Bewegung gesetzt werden kann, im Maximum aber die Bewegungsgrösse von 1 Mm. nicht übersteigt, da durch das Einhalten dieses Ausschlages die Ausführung der genauesten Bestimmungen erreicht wird. Man kann demnach bei diesem Vorgang den Ausschlag der Zeigerschaufel von 1 Mm. auf der Radiometerscala und den Abstand der Lichtquelle vom Radiometer auf der Messschiene ablesen und hierdurch das Maass der direkten Strahlenwirkung der Lichtquelle ermitteln. Wird durch eine geeignete Vorrichtung ein durchscheinender Körper, z. B. eine Glasplatte oder ein Blatt Papier, eine Flüssigkeit vermittelst einer Cuvette, oder irgend ein Gewebe u. s. w., dicht vor das Radiometer in senkrechter Lage aufgestellt und bei gleicher Beleuchtungsfläche mit derselben Lichtquelle durchleuchtet, dann wird die Zeigerschaufel nicht mehr den Ausschlag von 1 Mm. aufweisen, sondern derselbe wird kleiner sein. Nähert man aber mit Hilfe der Verschiebungsvorrichtung die Lampe dem Radiometer, so kann der Ausschlag der Zeigerschaufel wieder auf 1 Mm. gebracht werden und der nun kleinere Abstand auf der Messschiene, bei demselben Ausschlag von 1 Mm., wird das Maass sein für die indirecte Strahlenwirkung der Lichtquelle. Setzt man nun die Wirkung der directen Strahlen auf das Radiometer gleich 100, so folgt auf Grund des Lichtgesetzes aus den abgelesenen Abständen der directen und

indirecten Strahlenwirkung die Diaphanität des durchleuchteten Objectes, ausgedrückt in Procenten. Entspricht nämlich beispielsweise die directe Strahlenwirkung dem Abstande von 362,6 Mm. jener der indirecten, durch Einschaltung etwa eines Papierblattes bewirkten: 120,8 Mm., dann ergiebt sich aus der Gleichung:

$$x : 100 = 120{,}8^2 : 362{,}6^2$$

für x der Werth von 11,09% als Diaphanitätsgrösse dieses Papieres.

Die Untersuchungen dieser Art, welche mit sehr weitgehender Genauigkeit ausgeführt werden können, umfassen das ausserordentlich ausgedehnte Gebiet der Bestimmungen aller durchscheinenden Körper in den verschiedenen Aggregationszuständen.[1])

Bekanntlich bestehen die auf die Radiometerschaufeln wirksamen Strahlen aus dunklen und hellen, während die Diaphanitätsbestimmungen sich nur auf die Wirkung der hellen Strahlen beziehen. Trennt man die zwei Strahlengattungen der hier verwendeten Lichtquelle quantitativ von einander, so erhält man auf 88,83% dunkle 11,17% helle Strahlen.[2])

Die Genauigkeit der Diaphanitätsbestimmungen wird aber durch die weit überwiegende Gegenwart der dunklen Strahlen nicht beeinflusst, da bekanntlich jene Körper, welche für helle und dunkle Strahlen durchlässig sind, die beiden Strahlengattungen in gleichem Maasse schwächen.

---

[1]) Siehe beispielsweise die Bestimmungen: dies. Journ. [2] 47, 581 u. 582. (1893.)

[2]) Diese Bestimmung erfolgt im Principe nach der Methode von Tyndall. Ein mit plan geschliffenen Wänden versehenes Glasgefäss wird mit Schwefelkohlenstoff gefüllt, dessen Schichtendicke, mit Bezug auf die Durchstrahlung, 90 Mm. beträgt. Nach Durchleuchtung dieses Gefässes, welches zu diesem Zwecke vor das Radiometer gestellt wird, erhält man den betreffenden Abstand auf der Messchiene. Hierbei kommt die Wirksamkeit beider Strahlengattungen zum Ausdruck. Sodann wird der Schwefelkohlenstoff vollständig mit Jod gesättigt. Diese Flüssigkeit, von der erwähnten Schicht, in demselben Glasgefässe, lässt nur die dunklen Strahlen dieser Lichtquelle hindurch und man erhält demnach in dem Abstande auf der Messschiene das Maass für die Wirkungsgrösse der dunklen Strahlen. Setzt man nun die Intensität beider Strahlengattungen gleich 100, so ergiebt sich aus der Differenz der letzteren und jener der dunklen Strahlen die Intensität der hellen Strahlen.

Andere Anforderungen treten bei photometrischen Messungen auf, wo absolute Lichtwerthe mit Hilfe der Einheit eines Lichtmaasses ermittelt werden sollen, und oft qualitativ verschiedene Lichtquellen mit einander verglichen werden. Da genügt es nicht, nur die Quantität des Lichtes zu bestimmen; die Qualität derselben beeinflusst hier in gleichem Maasse die Richtigkeit der Untersuchung. Gestützt auf eine Lichteinheit, z. B. auf jene der Amylacetatflamme, kann das Diaphanometer sofort als Photometer in Verwendung kommen; es ist nur festzustellen, bei welcher Entfernung vom Radiometer dieses Licht die Zeigerschaufel vom Nullpunkt um 1 Mm. weiterbewegt. Man unterbricht zu diesem Zwecke den Strom der Lampe des Diaphanometers und stellt erstere zur Seite, ohne hierbei die Wirksamkeit des Electromagneten zu beheben, setzt die Amylacetatlampe auf den Aufsatz der Messschiene und ermittelt durch Verschiebung der Lampe jene Entfernung vom Radiometer, in welcher der gesuchte Ausschlag der Zeigerschaufel von 1 Mm. erfolgt. Durch die Bestimmung dieses Abstandes auf der Messschiene wird das Diaphanometer zum Photometer, es erhält das Aichmaass für photometrische Bestimmungen, so dass von der weiteren Verwendung dieser Lampe bei diesem Apparate, ausser zu Controllzwecken, abgesehen werden kann.

Das Licht der Amylacetatlampe, vorwiegend durch glühende Kohle verursacht, wird unmittelbar zu photometrischen Bestimmungen solcher Lichtquellen in Anwendung kommen können, in welchen die gleiche Lichtqualität vorhanden ist. Zu diesen gehören beispielsweise auch die electrischen Glühlampen. Versuche, den photometrischen Werth solcher Lichtquellen zu ermitteln, führten zu folgenden Ergebnissen[1]):

Der	Abstand	der	Amylacetat-Lampe	betrug	.	.	.	.	.	150 Mm.
„	„	einer	Glühlampe	von	16	Lichtstärken	betrug			303 „
„	„	„	„	„	18	„	„			309,9 „
„	„	„	„	„	39	„	„			374 „.

Aus diesen Abständen ergeben sich die Lichtwerthe durch Substitution in die Gleichung:

$$x = \frac{E_2^4}{E_1^4},$$

[1]) Ueber weitere, einschlägige Untersuchungen siehe dies. Journ. [2] 47, 575. (1893.)

in welcher

x die gesuchte Lichtstärke,
E_1 der Abstand der Lichteinheit (Amylacetat-Lampe) in Millimetern,
E_2 der Abstand der zu prüfenden Lichtquelle in Millimetern bedeutet.

Demnach für die Glühlampe von 16 Lichtstärken:

$$x = \frac{303^4}{150^4} = 16{,}65 \text{ Lichtstärken.}$$

Für die Glühlampe von 18 Lichtstärken:

$$x = \frac{309{,}9^4}{150^4} = 18{,}24 \text{ Lichtstärken.}$$

Für die Glühlampe von 39 Lichtstärken:

$$x = \frac{374^4}{150^4} = 38{,}72 \text{ Lichtstärken.}$$

Um diesbezügliche sehr genaue Bestimmungen ausführen zu können, verwende ich als Lichteinheit die Weissgluth eines Platin-Iridiumdrahtes[1]) von 70 Mm. Länge und 0,4 Mm. Dicke, welcher der Wirkung eines Accumulatorstromes von 14,4 Amp. und 4,4 Volt ausgesetzt wird.[2]) Mit diesem Einheitsmaasse wird das Magnetradiometer nun geaicht und zu photometrischen Zwecken verwendet. Die Bestimmung der Lichtqualitäten der Lichteinheit, sowie das Verhältniss der ersteren zu jenen der zu prüfenden Lichtquellen erfolgt mit Hülfe verschieden gefärbter, aber stets denselben Glasscheiben, welche zum Zwecke der Untersuchung in entsprechender Weise vor das Radiometer gestellt werden.[3]) Man ermittelt nach diesem Vorgang z. B. wie viel Procent gelbes, rothes, blaues oder violettes Licht das Einheitslicht enthält und in welchem Verhältnisse diese Lichtarten der Lichteinheit bei Anwendung derselben Reihe der gefärbten Glasplatten zu jenen Lichtarten der zu untersuchenden Lichtquelle stehen.[4])

Lichtquellen von bedeutenderer Lichtintensität, welche zu deren Bestimmung eine aussergewöhnlich lange Messschiene erfordern würden, werden durch Ermittlung der Wirkung eines aliquoten Theiles ihrer Lichtintensität bestimmt, indem ein regulirbarer Spalt, welcher an der Lichtöffnung des Radiometers angebracht ist, in Verwendung kommt.

Wien, Chemisches Laboratorium der Wiener Handels-Akademie, im August 1898.

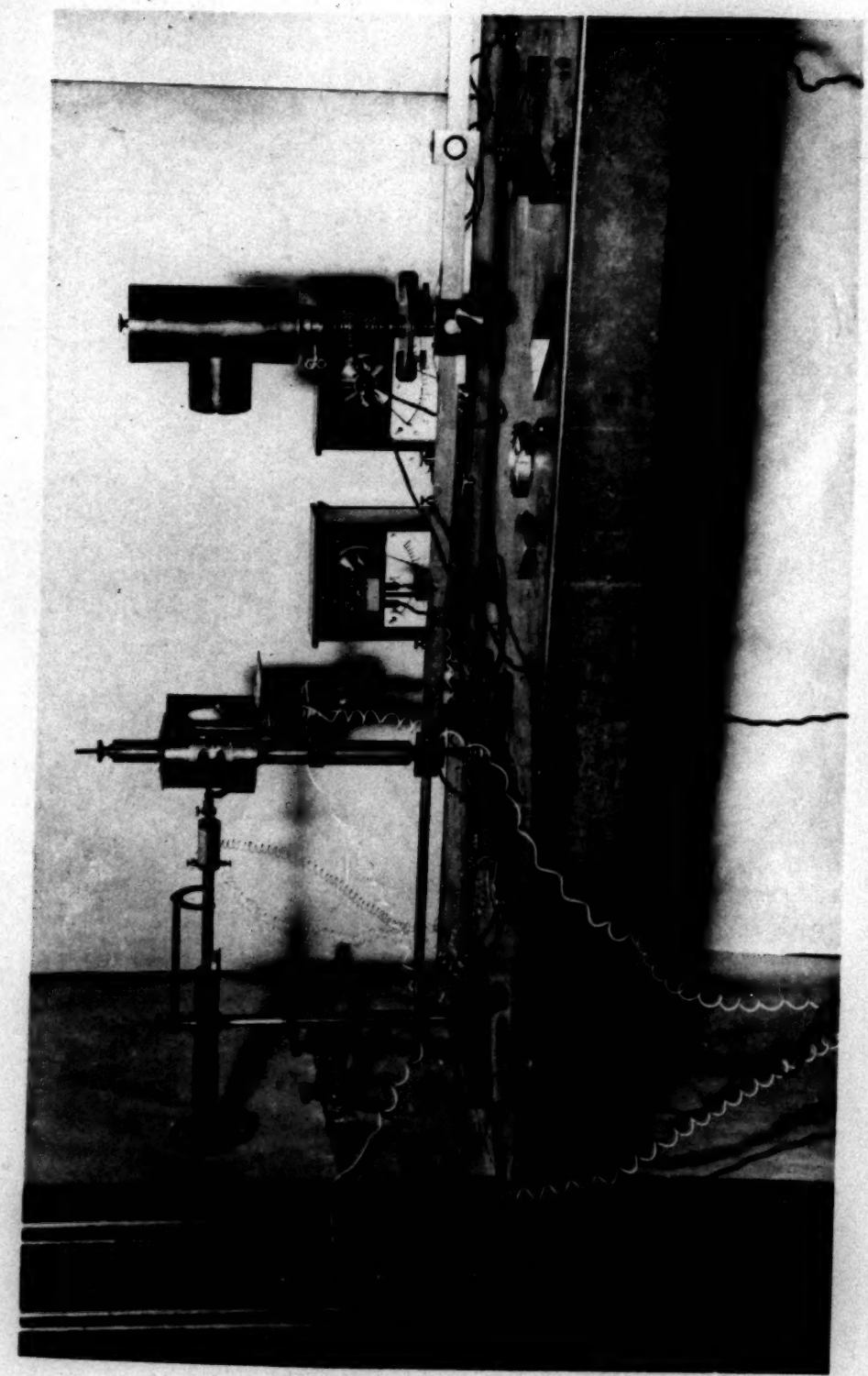
---

[1]) Die Legirung besteht aus 25 % Iridium und 75 % Platin.

[2]) Die Länge und die Dicke des Drahtes und die Menge und Spannung des Stromes kann ohne Schwierigkeit derart gewählt werden, dass die Strahlenwirkung desselben jener der Amylacetatlampe, oder einem Vielfachen derselben entspricht.

[3]) Die Glasscheiben sollen möglichst parallele Flächen haben, thunlichst durchsichtig und dünn sein. Sie werden stets in derselben Stellung gegen das Radiometer verwendet.

[4]) Zu der Reihe der angeführten Glasplatten gehört noch eine aus weissem Glase, deren Diaphanität mit 100 % angenommen wird.



Nic. Teclu.

Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.

1. Neue Untersuchungen über den Stickstoffwasserstoff N_3H;

von

Th. Curtius und J. Rissom.[1])

Als Ausgangsmaterial diente bei unseren Untersuchungen ausschliesslich das nach der Methode von Curtius[2]) gefahrlos darzustellende Stickstoffammonium. Die freie wässrige Säure wurde aus letzterem, oder aus dem aus den Mutterlaugen der Darstellung gewonnenen Stickstoffblei durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure abgeschieden.

Wesentliche Veränderungen der angegebenen Methode zur Darstellung des Ammonsalzes wurden nicht als zweckmässig erkannt. Festgestellt wurde aber, dass das im Verlauf der Reaction als Endprodukt aus Hippursäureester erhaltene Hippuramid nach mehrmaliger Behandlung mit Hydrazinhydrat an Menge wesentlich abnimmt.

I. Ueber wässrigen Stickstoffwasserstoff.

Darstellung der Säure aus dem Bleisalz.

Da Stickstoffblei in verdünnten Säuren wie in Wasser auch beim Kochen schwer löslich ist, geht die Zersetzung und damit die Bildung des Stickstoffwasserstoffs durch erstere nur allmählich vor sich. Man destillirt am besten mit Schwefelsäure, welche mit 20 bis 30 Thln. Wasser verdünnt ist, im geringen Ueberschuss. Das Stickstoffblei wird stets unter Wasser aufbewahrt. Es färbt sich unter der Flüssigkeit am Lichte etwas gelblich, verändert aber seine explosiven Eigenschaften auch nach Jahren nicht im geringsten. Man bringt das Salz, mit Wasser aufgeschlemmt, in das Destillationsgefäss,

[1]) Vergl. Johannes Rissom, „Untersuchungen über den Stickstoffwasserstoff N_3H", Dissert., Bonn, März 1898. Druck von A. F. Jensen, Kiel 1898.

[2]) Ber. 24, 3341.

giebt dann die Säure zu und erhitzt im Sand- oder Oelbade. Die Vorlage wird noch mit einer Waschflasche verbunden, welche Wasser enthält, da beim Beginne des Destillationsprocesses erfahrungsmässig etwas Stickstoffwasserstoff mit der verdrängten Luft gasförmig entweicht. Die Flüssigkeit wird ungefähr bis auf die Hälfte abdestillirt, und, falls eine Probe des zuletzt übergehenden Destillates mit salpetersaurem Silber noch eine wesentliche Trübung giebt, die schwefelsaure Lösung noch einmal mit Wasser verdünnt und so lange weiterdestillirt, bis die Silberprobe versagt. Man erhält so eine sehr verdünnte Stickstoffwasserstoffsäure, deren Gehalt durch Titriren mit $^1/_{10}$ N.-Kalilauge unter Zusatz von Phenolphtaleïn bestimmt wird.

Bei der Zersetzung des Stickstoffbleies mit Schwefelsäure wird niemals die berechnete Menge an Stickstoffwasserstoff erhalten, und zwar aus dem Grunde, dass Stickstoffwasserstoff durch Kochen mit Mineralsäuren, wenn auch nur schwierig, unter Abspaltung von Gas und Bildung von Ammoniumsalzen zersetzt wird. Da beim Behandeln des schwerlöslichen Bleisalzes mit Schwefelsäure das erstere nur nach und nach Zersetzung erleidet, kommt die sich entwickelnde Stickstoffwasserstoffsäure auch bei Anwendung der berechneten Menge Schwefelsäure stets mit freier Schwefelsäure in Berührung und erleidet dadurch partielle Zersetzung. Man sieht aus der vorgelegten Waschflasche während des Destillationsprocesses anhaltend, wenn auch langsam, Gasblasen entweichen.

In dem schwefelsauren Filtrat vom Bleisulfat konnte durch Erhitzen mit Alkalien jedesmal Ammoniak nachgewiesen werden. Dagegen zeigte dieses Filtrat niemals reducirende Eigenschaften, welche auf die Anwesenheit von Hydrazin- oder Hydroxylaminsalzen hingedeutet hätten.

Versuch I. Angewandt wurden 37,5 Grm. N_6Pb (berechnet aus der nach dem Versuch erhaltenen Menge $PbSO_4$) und 18 Grm. H_2SO_4 (die Hälfte mehr als die berechnete Menge), welche mit 400 Ccm. Wasser verdünnt waren. Beim Abdestilliren bis zur Erschöpfung wurden 297 Ccm. Flüssigkeit gewonnen, welche, wie durch Titriren ermittelt wurde, 7,02 Grm. Stickstoffwasserstoff enthielten. In der Waschflasche befanden sich 140 Ccm. Flüssigkeit, welche 0,14 Grm. Stickstoffwasser-

stoff enthielten. Gefunden wurden 7,16 Grm., berechnet 11,08 Grm. Stickstoffwasserstoff. Ferner wurden gefunden 39 Grm. $PbSO_4$. Aus dem verdünnten Filtrat von $PbSO_4$ wurde mit Chlorbaryum die Schwefelsäure entfernt. Das Filtrat von $BaSO_4$ wurde eingeengt und nach Zusatz von Kalilauge das entstandene Ammoniak übergetrieben und in verdünnter Salzsäure aufgefangen. Die saure Lösung hinterliess nach dem Verdampfen in einer gewogenen Schale 0,20 Grm. Chlorammonium, welche in Platinsalmiak übergeführt wurden.

Versuch II. 5,97 Grm. N_6Pb (die Menge berechnet wie bei Versuch I) gaben mit 2,0 Grm. H_2SO_4 (berechnete Menge), welche mit 400 Ccm. Wasser verdünnt waren, im ganzen 290 Ccm. einer Lösung, welche 1,66 Grm. N_3H enthielt; berechnet 1,765 Grm. N_3H. Ferner gefunden 6,2 Grm. $PbSO_4$ und Spuren von Chlorammonium, welche wie bei Versuch I erhalten und als Platinsalmiak identificirt wurden.

Aus diesen beiden Versuchen geht hervor, dass bei der Darstellung von wässriger Stickstoffwasserstoffsäure aus dem Bleisalz ein Ueberschuss von Schwefelsäure möglichst zu vermeiden ist.

Scheidet man dagegen Stickstoffwasserstoff mittelst Schwefelsäure aus Stickstoffmetallen ab, welche durch die zugegebene Säure sofort zerlegt werden, z. B. aus Stickstoffbaryum, Stickstoffnickel, so erhält man, sobald die zugesetzte Säure sehr verdünnt ist, stets sehr genau die berechnete Menge an Stickstoffwasserstoff, so dass bei solchen Versuchen von einer nachweisbaren Zersetzung des letzteren nicht die Rede sein kann. Die Methode wurde, wie aus dem weiteren Verlauf der Abhandlung ersichtlich ist, wiederholt mit bestem Erfolge zur Stickstoffbestimmung in Stickstoffmetallen verwendet.

Zersetzung der wässrigen Stickstoffwasserstoffsäure durch Salzsäure.

5 Ccm. einer 7,65 procent. Stickstoffwasserstoffsäure, entsprechend 0,38 Grm. N_3H, wurden mit 40 Ccm. N.-Salzsäure versetzt und am Rückflusskühler 192 Stunden lang ohne Unterbrechung im Oelbade erhitzt. Das entweichende Gas wurde durch Silbernitratlösung geleitet und durch Verdrängen einer Wassersäule aus einem umgestülpten Cylinder aufgefangen. Es

zeigte sich, dass sehr beträchtliche Mengen Stickstoffwasserstoff trotz des langen Rückflusskühlers unzersetzt in das Silbernitrat gelangten. Erhalten wurden nach dem Erkalten des Apparates 130 Ccm. Gas. Die salzsaure Lösung roch nach dem Versuche noch stark nach unverändertem Stickstoffwasserstoff. Durch Eindampfen wurden 0,146 Grm. Rückstand erhalten. Letzterer wurde mit Wasser aufgenommen, wobei kleine Mengen unlöslicher anorganischer Substanz zurückblieben, welche jedenfalls aus dem Glase stammen. Nach dem Eindampfen dieses Filtrates bestand der Rückstand aus reinem Chlorammonium, welches in Platinsalmiak übergeführt wurde. Das Salz enthielt keine Spur von reducirenden Substanzen beigemengt.

Nimmt man an, dass die Zersetzung des Stickstoffwasserstoffs durch Salzsäure nach der Gleichung:

$$3\,N_3H + HCl = 4\,N_2 + NH_4Cl$$

erfolgt, so würde der erhaltenen Menge Chlorammonium eine Gasentwicklung von ca. 270 Ccm. entsprechen. Erhalten wurden aber nur 130 Ccm. Gas, von welchem jedoch nicht nachgewiesen wurde, ob dasselbe aus reinem Stickstoff, oder aus einem Gemenge von Stickstoff und Wasserstoff bestand.

Aus diesen Versuchen geht deutlich hervor, dass Stickstoffwasserstoff durch mässig verdünnte Mineralsäuren bei längerem Kochen zersetzt wird. Die Zersetzung geht aber ausserordentlich langsam vor sich und erfordert wochenlanges Kochen. Bei dieser Zersetzung wird der grösste Theil des Stickstoffs als Gas abgespalten; der Wasserstoff bildet mit einem Theil des letzteren Ammoniak, dagegen keine Spur von Hydroxylamin oder Hydrazin.

Verhalten des Stickstoffwasserstoffs N_3H in wässriger Lösung.

Während Hydrazinhydrat nur in reinem Zustande, nicht aber in wässriger Lösung haltbar ist, indem es dabei, wie Curtius und Schrader gezeigt haben [1]), eine langsame, aber unaufhaltsame Zersetzung erleidet, und zwar um so schneller,

[1]) Dies. Journ. [2] 50, 318.

je verdünnter die Lösung ist, ist Stickstoffwasserstoff in wässriger Lösung auch in sehr verdünntem Zustande vollkommen haltbar. 30 Grm. einer 4,81 procent. Säure wurden im Laufe eines halben Jahres zunächst alle drei Tage, dann in längeren Zeiträumen 6 Mal auf ihren Gehalt an N_3H titrimetrisch untersucht. Das Glasfläschchen mit der Säure war durch einen Glasstöpsel verschlossen und wurde im Dunkeln aufbewahrt. Für jeden Versuch wurden 2 Ccm. Säure angewandt.

Laufende Nr.	Datum	$^1/_{10}$ N.KOH Ccm.	Proc.-Geh. N_3H
1.	17. Juli 1897	22,35	4,81
2.	20. Juli 1897	22,13	4,77
3.	24. Juli 1897	21,80	4,68
4.	27. Juli 1897	21,60	4,64
5.	16. Oktober 1897	21,00	4,52
6.	26. Februar 1898	20,80	4,48

Im Verlaufe eines halben Jahres hatte die Säure also nur 0,33% an N_3H verloren. Dieser geringe Verlust rührt ausser allem Zweifel nicht von einer Zersetzung des Stickstoffwasserstoffs her, sondern entstand bei der ungeheuren Flüchtigkeit der Substanz durch das jedesmalige Oeffnen des Gefässes; denn der Verlust betrug bei jeder Bestimmung fast gleichmässig 0,05%, gleichgültig, ob ein Zeitraum von drei Tagen, oder von vier Monaten zwischen den Versuchen lag.

Stickstoffwasserstoff wird durch Kochen mit reinem Wasser nicht zersetzt, wie aus folgendem Destillationsversuch hervorgeht.

Versuch: 228 Grm. einer 0,96 procent. wässrigen Stickstoffwasserstoffsäure = 2,189 Grm. N_3H wurden der fractionirten Destillation unterworfen. Die Flüssigkeit und die Dämpfe kamen nur mit Glas in Berührung.

	Gewicht der Fractionen:	Verbrauchte Ccm. $^1/_{10}$ N.KOH:	Proc.-Gehalt der Lösung:	Gehalt an N_3H in Grm.:
1.	57 Grm.	484,5	3,65	2,0805
2.	46 „	1,3	0,012	0,0056
3.	48 „	0,6	0,0054	0,0026
4.	39 „	0,3	0,0033	0,0013
5.	35 „	0,45	0,0054	0,0019.

Es zeigt sich also, dass mit dem ersten Viertel der Flüssigkeit fast die ganze Menge des Stickstoffwasserstoffs übergeht. Diese Erscheinung hat Curtius seiner Zeit schon beobachtet, als es ihm gelang, durch Aufsammeln der ersten Antheile der Stickstoffwasserstoffsäure bei wiederholtem Fractioniren den Gehalt derselben bis auf 91% zu steigern, worauf dann diese Säure mittelst Chlorcalcium völlig entwässert werden konnte.[1])

Ferner geht aber aus dem beschriebenen Versuch die wichtige Thatsache hervor, dass, nachdem die Hauptmenge des Stickstoffwasserstoffs übergegangen ist, eine etwa nur 0,005 procent. Stickstoffwasserstoffsäure bis zum letzten Tropfen überdestillirt. Es wird also weder die Substanz aus der wässrigen Lösung völlig durch Kochen entfernt, noch wird dieselbe durch Kochen mit Wasser zerstört.

In den Fractionen wurden zurückgewonnen 2,0918 Grm. N_3H. In der vorgelegten Waschflasche befand sich an übergerissenem Stickstoffwasserstoffgas noch 0,0395 Grm.; in Summa wurden erhalten 2,131 Grm.; angewandt waren 2,189 Grm. N_3H. Der Verlust von 0,06 Grm. = 2,74% erklärt sich leicht bei der ungeheuren Flüchtigkeit des Stickstoffwasserstoffs aus dem oftmaligen Unterbrechen bei der Operation.

II. Ueber Stickstoffmetalle.

Die Stickstoffmetalle wurden einer systematischen Untersuchung nach den chemisch ähnlichen Familien unterworfen, einerseits, um die Existenz dieser Salze bei den einzelnen Metallen festzustellen, andererseits aber auch, um einen Einblick zu erhalten, welcher von den Halogenwasserstoffsäuren die Stickstoffwasserstoffsäure in Bezug auf ihr Verhalten gegenüber den Metalloxyden am nächsten steht.

Schon früher hat Curtius eine Reihe von Salzen näher untersucht und beschrieben.[2]) Inzwischen sind hier und da einige Notizen über Stickstoffmetalle, z. B. über das Queck-

[1]) Dies. Journ. [2] 43, 207.

[2]) Vergl. Fehling's Handwörterbuch der Chem. 6, 1338 ff.

silberoxydsalz[1]) und das Thalliumsalz[2]) in die Oeffentlichkeit gelangt. In dem vortrefflichen Artikel von L. Spiegel in Fehling's Handwörterbuch der Chemie[3]) über Stickstoffwasserstoffverbindungen sind die bisher gewonnenen Erfahrungen über Stickstoffmetalle übersichtlich und vollständig wiedergegeben. In neuester Zeit, nach dem Abschlusse unserer Untersuchungen haben Dennis und Benedict mitgetheilt, dass sie das Bedürfniss gefühlt haben, „ein systematisches Studium der Verbindungen der Stickstoffwasserstoffsäure" zu beginnen und in einer Abhandlung die Resultate mitgetheilt[4]), welche sie bei der Untersuchung der Elemente der Alkali- und Erdalkalimetalle erhielten. Die Resultate ihrer Untersuchungen fallen mit den entsprechenden in der vorliegenden Abhandlung zum Theil zusammen.

Methoden zur Darstellung der Stickstoffmetalle.

1. Durch wässrige Stickstoffwasserstoffsäure oder wasserlösliche Stickstoffmetalle werden, auch in verdünnten Lösungen, Stickstoffsilber N_3Ag, Stickstoffquecksilberoxydul N_3Hg, Stickstoffblei N_6Pb, Stickstoffthallium N_3Tl, und Stickstoffkupfer N_6Cu unmittelbar gefällt. Während Stickstoffsilber, Stickstoffquecksilberoxydul, Stickstoffblei, Stickstoffthallium in Bezug auf ihre Unlöslichkeit mit den betreffenden Halogenmetallen übereinstimmen, ist Stickstoffkupfer CuN_6 im Gegensatze zu Chlorkupfer $CuCl_2$ ein schwer lösliches, schön krystallisirtes Salz von braunroter Farbe.

2. Eine grosse Reihe von Metallen löst sich in wässrigem Stickstoffwasserstoff unter Wasserstoffentwicklung auf. Es sind dieselben Elemente, welche dies Verhalten gegenüber verdünnter Salzsäure zeigen. Man erhält so z. B. klare Lösungen der Azide des Zinks, Eisens, Cadmiums, Mangans. Diese Lösungen geben aber beim Eindunsten entweder basische Salze, oder erleiden vollständige Zersetzung unter Hydroxydbildung und Abspaltung von Stickstoffwasserstoff. Auch beim Verdunsten im Vacuum könnnen die so bereiteten Metallsalze des

[1]) Bull. soc. chim. 1895, 746.
[2]) Journ. Americ. Chem. Soc. 18, 970.
[3]) Fehling's Handwörterbuch der Chem. 6, 1338.
[4]) Zeitschr. für anorgan. Chem. 17, 18.

Stickstoffwasserstoffs nur ausnahmsweise erhalten werden; meistens tritt auch hier schon in der Kälte mehr oder weniger vollständige Zersetzung ein. 16—17 procent. Lösungen von Stickstoffwasserstoff wurden zu diesen Versuchen verwendet. Die betreffenden Metalle entwickeln jedoch schon in 3—4 procentigen Lösungen lebhaft Wasserstoff. Die Beobachtung des einen von uns, dass auch die Edelmetalle von Stickstoffwasserstoff angegriffen werden, z. B. Platin von einer 33 procent. Lösung, haben wir nicht bestätigen können. [1])

3. Die frischgefällten Hydroxyde oder Carbonate eignen sich zur Darstellung einer grossen Reihe von Stickstoffmetallen, wenn man dieselben mit concentrirten Lösungen von Stickstoffwasserstoff behandelt.

4. Durch Umsatz der Metallsulfate mit Stickstoffbaryum in wässrigen Lösungen können lösliche Stickstoffsalze ebenfalls häufig mit Erfolg bereitet werden.

Analytische Methoden zur Erkennung der Stickstoffmetalle.

1. Stickstoffbestimmungen.

a) Auf trocknem Wege. Eine grosse Reihe von Stickstoffmetallen kann nach der Methode von Dumas durch Verbrennen im Kohlensäurestrom bei Gegenwart von Kupferoxyd oder Bleichromat analysirt werden. Auch sehr explosive Salze, wie das Silber- und Bleisalz, gelingt es nach dieser Methode auf ihren Stickstoffgehalt zu prüfen, wenn man die fein vertheilte Substanz in einem sehr langen Porzellanschiffchen mit gepulvertem Bleichromat vorsichtig mischt. Es treten dann im Rohre hier und da kleine Explosionen ein, welche allerdings gelegentlich auch zur vollständigen Zerschmetterung des Apparates führen. Schon das Trocknen und Abwägen dieser detonirenden Stickstoffmetalle ist gefährlich, indem zuweilen ohne jede besondere Veranlassung Explosionen eintreten. Das Trocknen darf nur im Vacuum-Exsiccator vorgenommen werden. Die Azide der Alkali- und Erdalkalimetalle können nach der Methode von Dumas gefahrlos analysirt werden. Nach dieser Methode erhält man annähernd gleichmässige und genaue Zahlen.

[1]) Ber. 23, 3027.

Jedenfalls hat sich nicht die Vermuthung bestätigt, dass dabei ein Theil des Stickstoffs in anderer Weise an Metall gebunden bleiben könne und beim Glühen nicht als Gas erhalten würde. Selbst das Lithiumsalz N_3Li, bei dem man besonders hätte erwarten dürfen, dass das Metall einen Theil des Stickstoffs zurückbehalten würde, wird nach der angeführten Methode vollständig zersetzt. Stickstoffmetalle, welche, wie das Ammoniumsalz, Wasserstoff, oder, wie manche basische Salze, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, können nicht durch Verbrennen im Sauerstoffstrome auf ihren Wasserstoffgehalt geprüft werden, da dabei fast regelmässig äusserst heftige Explosionen eintreten. Diese Beobachtung wurde zuerst beim Stickstoffammonium gemacht.[1])

b) Auf nassem Wege. Man bringt etwa $^1/_2$ Grm. der abgewogenen Substanz mittelst eines langen Trichterrohres unter Nachspülen mit etwas Wasser auf den Boden eines Fractionirkolbens von 300 Ccm. Inhalt, welcher einerseits mit einem Tropftrichter und andererseits mit einem langen Kühler verbunden ist, welch' letzterer in eine Erlenmeyer'sche, mit einer abgemessenen, überschüssigen Menge von $^1/_{10}$ N.-Kalilauge beschickte Vorlage mündet. Aus dem Tropftrichter lässt man etwas mehr als die berechnete Menge Schwefelsäure, mit 150 Ccm. Wasser verdünnt, zufliessen. Der Tropftrichter wird hierauf mit 50 Ccm. Wasser aufgefüllt, sodann die Destillation begonnen und so lange fortgesetzt, bis noch etwa 50 Ccm. Flüssigkeit als Rückstand vorhanden sind. Hierauf lässt man aus dem Tropftrichter das in demselben befindliche Wasser nachfliessen und nochmals bis auf 50 Ccm. abdestilliren. Erfahrungsmässig ist aller Stickstoffwasserstoff nunmehr übergetrieben. Zur Vorsicht kann man indessen nochmals 50 Ccm. Wasser nachfliessen lassen und abdestilliren. Der Inhalt der Vorlage wird unter Zusatz von Phenolphtaleïn mit $^1/_{10}$ N.-Salzsäure zurücktitrirt.

2. Metallbestimmungen.

Die Metallbestimmungen werden am besten mit der rückständigen, schwefelsauren Lösung von dem zuletzt angegebenen

[1]) Ber. **24**, 3347.

Processe in der gewöhnlichen Weise ausgeführt. Man erhält dadurch Metall- und Stickstoffgehalt in einer Operation. Will man die Metalle der Azide, z. B. die Alkalimetalle, direct in die Sulfate überführen unter Vernachlässigung des Stickstoffgehaltes, so darf man niemals dieselben unmittelbar im Platintiegel mit Schwefelsäure, auch nicht mit mässig concentrirter, auf dem Wasserbade eindampfen. Es scheint bei dieser Operation, bei welcher die Flüssigkeit nicht gekocht wird, Stickstoffwasserstoff von der concentrirten Säure unverändert festgehalten zu werden; denn beim Erhitzen der auf dem Wasserbade völlig abgedampften Flüssigkeit durch die Stichflamme trat mehrmals äusserst heftige Explosion ein. Man muss in diesem Falle die Substanz, am besten in einer geräumigen Platinschale, zunächst mit sehr verdünnter Säure unter häufiger Erneuerung des Wassers längere Zeit digeriren und dann erst vollständig eindampfen.

Mässig conc. wässrige Stickstoffwasserstoffsäure scheint Glas auch bei wochenlangem Kochen, wie aus dem oben beschriebenen Versuche zur Zersetzung des Stickstoffwasserstoffs mit Salzsäure hervorgeht, nicht wesentlich stärker anzugreifen als Salzsäure. Dagegen haben wir, wie auch Wislicenus[1]) schon, die Beobachtung gemacht, dass die löslichen Stickstoffmetalle der Alkalien und Erdalkalien, namentlich Stickstoffbaryum, die Glasgefässe, in welchen die Lösungen eingedampft werden, ausserordentlich stark angreifen. Häufig gebrauchte gläserne Eindampfschalen wurden trübe und erschienen unter der Lupe stark geätzt. Es empfiehlt sich daher thunlichst in Platingefässen zu arbeiten.

Löslichkeitsbestimmungen der Metallsalze.

Dieselben wurden hauptsächlich bei den Alkali- und Erdalkaliaziden in Wasser und in Alkohol ausgeführt, und zwar in der Weise, dass überschüssiges Salz mit den betreffenden Lösungsmitteln versetzt und in geschlossenen Gefässen mehrere Wochen unter Umschütteln in einem Kellerraum mit gleichmässiger Temperatur aufbewahrt wurde. Von der überstehenden Lösung wurde unter gleichzeitiger Bestimmung ihrer Temperatur

[1]) Ber. 25, 2085.

ein Quantum in den Platintiegel abgewogen und nach dem Eindampfen und Trocknen im Exsiccator bis zum constanten Gewicht zur Wägung gebracht.

A) Azide der Stickstoffalkalien und Stickstoffalkalierdmetalle.

1. Die Azide der Alkalimetalle.

Stickstoffammonium N_4H_4.

Das merkwürdigste Salz des Stickstoffwasserstoffs ist unzweifelhaft das Ammoniumsalz N_4H_4. Zu den bisher gemachten und bekannt gewordenen Beobachtungen von Curtius sind in der neueren Zeit vor allen Dingen die interessanten Studien Berthelot's über das bei der Explosion des Stickstoffammoniums entbundene Gasvolumen hinzugekommen, ebenso die Untersuchungen über die Bildungs-, Lösungs- und Verbrennungswärme des Salzes.[1]) Es ist uns nunmehr auch gelungen, die Dampfdichte des Stickstoffammoniums in der Barometerleere mit völliger Sicherheit festzustellen. Der Güte der Herren Prof. Dr. Kayser in Bonn und Geheimrath Prof. Dr. Rosenbusch in Heidelberg verdanken wir ferner interessante Einblicke in das spectroskopische und krystallographische Verhalten des Stickstoffammoniums, welche an dieser Stelle wiedergegeben werden sollen.

Verhalten des Stickstoffammoniums beim Erhitzen.

Das zu den Versuchen nöthige Stickstoffammonium wurde aus dem Produkt gewonnen, das in der angegebenen Weise aus Hippurazid[2]) bereitet war. Dasselbe wurde zu diesem Zweck in das geschlossene Ende eines dickwandigen Rohres von 20 Cm. Länge und 1 Cm. Weite gebracht und dieses mit einem durchbohrten Gummistopfen verschlossene Rohr mittelst der Saugpumpe evacuirt, während das untere Ende in ein Becherglas mit Wasser tauchte. Das Wasser wurde nun zum Sieden erhitzt. Unmittelbar an der Stelle, an welcher das Rohr aus dem Wasser hervorragte, erschien die ganze Menge der sublimirten Krystalle in glänzenden Blättchen. Letztere

[1]) Siehe Handwörterbuch a. a. O.

[2]) Ber. 24, 3341.

wurden mechanisch aus dem Rohre losgelöst und im verschlossenen Gefässe aufbewahrt. Als Rückstand hinterblieben minimale Spuren einer grauen, lockeren Masse.

Andererseits ist es aber auch gelungen, Stickstoffammonium in einem dünnwandigen Röhrchen zum Schmelzen zu bringen. Zu diesem Zwecke wurde eine sehr geringe Menge in einer an einem Ende verschlossenen und an das Thermometer gehefteten Schmelzcapillare im Schwefelsäurebad langsam erwärmt. Die Veränderungen konnten mittelst eines Fernrohres genau beobachtet werden. Der ganze Apparat befand sich hinter Glasscheiben. Bei 140° schien der obere Theil der Substanz unter Gasentwicklung in Bewegung zu geraten; bei 160° fing die ganze Masse an zu sintern und wurde vollkommen flüssig. Im Moment des Flüssigwerdens gerieth die Masse unter Blasenwerfen und Spritzen ins Sieden. Bei 170° war sie aus dem unteren Theile des Röhrchens vollkommen verschwunden und hatte sich oberhalb der Schwefelsäure als Sublimat abgesetzt. Nach dem Erkalten zeigten sich wieder im unteren Theile des Rohres viereckige, glasklare, gut ausgebildete Krystalle.

Die Flüchtigkeit des Stickstoffammoniums.

Stickstoffammonium ist nicht allein in trocknem Zustande, und zwar schon bei gewöhnlicher Temperatur, sondern auch in Lösungen ausserordentlich flüchtig. Bringt man einen Tropfen einer heissen, concentrirten wässrigen Lösung auf ein Uhrglas, so scheiden sich in derselben zunächst dicke, glashelle Prismen aus. Nach wenig Stunden sind beim Stehen an der Luft Krystalle und Mutterlauge vollständig verschwunden. Die Dämpfe der sich verflüchtigenden Substanz sind so giftig, dass schon die vorübergehende Beobachtung eines derartigen erstarrenden Tropfens einer Lösung von Stickstoffammonium unter dem Mikroskop heftiges Unbehagen erzeugt. In Folge der Flüchtigkeit des Körpers war es uns daher auch nicht möglich, seine Löslichkeit in Wasser festzustellen.

Dampfdichte des Stickstoffammoniums.

Bringt man Stickstoffammonium in die Barometerleere, so zeigt der feste Körper, wie auch nicht anders zu erwarten

war, trotz seiner Flüchtigkeit an freier Luft, eine äusserst geringe Tension. Die Quecksilbersäule sinkt nur um etwa 2 mm. Der erste Versuch wurde in der Weise ausgeführt, dass in das Vacuum eines gewöhnlichen Barometers, dessen Rohr etwa 85 Cm. Länge und 1 Cm. Weite besass, 0,05 Grm. Stickstoffammonium, welche ein kleines Glasfläschchen mit Stöpsel vollständig ausfüllten, hineingebracht wurden. Nachdem das Rohr stundenlang im Wasserdampf erhitzt worden war, zeigte sich, dass die Quecksilbersäule zwar ein constantes Niveau einnahm, dass aber nur ein Theil der angewandten Substanz vergast werden konnte. Es wurden daher Röhren von $1^1/_2$ Met. Länge und 1,5 Cm. Weite, sowie von $1^1/_2$ Met. Länge und 2,1 Cm. Weite mit Quecksilber gefüllt und als Barometer verwendet! Die Röhren wurden in einem weiten Wasserdampfmantel erhitzt. Angewandt wurden nur 10—20 Milligrm. Stickstoffammonium, welche derart in die Fläschchen eingefüllt wurden, dass der leere Raum mit Quecksilber beschickt wurde. Sobald die Röhre sich zu erhitzen beginnt, sinkt das Niveau der Quecksilbersäule rasch, während die weissen Kryställchen des Stickstoffammoniums sich in dem Fläschchen in hüpfende Bewegung setzen und verschwinden. Nach etwa einer halben Stunde ist das Volumen constant. Dasselbe veränderte sich nicht mehr, als es noch weitere $1^1/_2$ Stunden auf 100° erhalten war. Nach dem Abkühlen stieg das Quecksilber bis auf etwa 2 Mm. wieder auf sein ursprüngliches Niveau. Das condensirte Stickstoffammonium erschien jedesmal an der Stelle des ursprünglichen Vacuums, an welcher das Barometerrohr durch eine Korkscheibe in dem Dampfmantel gehalten wurde, in blitzenden Krystallblättchen. Das Rohr wurde nochmals im Wasserdampfstrome mehrere Stunden lang erhitzt und wieder abkühlen gelassen. Es zeigten sich genau dieselben Verhältnisse. Die Feuchtigkeit wurde bei diesen Versuchen auf das sorgfältigste und vollkommenste ausgeschlossen. Wenn man alle Correcturen in Betracht zieht, beträgt die Tension des Stickstoffammoniums nur etwas mehr als 1 Mm.

Versuch 1.

p = 0,01015 Grm.; B = 760,5 Mm.; t = 7,2°; h = 702,8 Mm.; h' = 432,8 Mm.; h'' = 270 Mm.; t' = 100°; t'' = 22°; V = 123,78 Ccm. (entsprechend 1676,7 Grm. Hg von 20°).

Versuch 2.

p = 0,0203 Grm.; B = 748,7 Mm.; t = 9°; h = 697,0 Mm.; h' = 442,0 Mm.; h'' = 255 Mm.; t' = 100°; t'' = 24°; V = 264,97 Ccm. (entsprechend 3590,3 Grm. Hg von 16°).

	Berechnet für N_4H_4:	Berechnet für $\frac{N_4H_4}{2}$	Gefunden:	
			1.	2.
D	30	15	14,675	15,095
M	60	30	29,35	30,19.

Wie aus diesen Versuchen mit Schärfe hervorgeht und auch zu erwarten war, wurde die halbe Dampfdichte des Stickstoffammoniums N_4H_4 gefunden, entsprechend der vollkommenen Dissociation des Körpers.[1])

Das Spectrum des Stickstoffammoniums.

Herr Prof. Dr. Kayser hatte die Güte, das Spectrum des Stickstoffammoniums zu untersuchen und mit dem des Chlorammoniums zu vergleichen. Leider wurden die Versuche mehrmals durch Zerschmetterung der Quecksilberluftpumpe unterbrochen, so dass dieselben nicht in dem wünschenswerthen Umfange fortgesetzt werden konnten. Angewandt wurde sublimirtes Stickstoffammonium, welches in einem offenen Glaseimerchen in einen Seitenansatz der betreffenden Vacuumröhre gebracht wurde.

Herr Prof. Dr. Kayser berichtet über diese Versuche Folgendes:

„Zunächst wurde versucht, das Salz in einer Geissler-Röhre mit äusseren Electroden, die aber ihrerseits in Vacua eingeschmolzen waren, zum Leuchten zu bringen. Das Licht in der Capillare war schwach; man sah nur Andeutungen von Banden in Blaugrün. Dann wurde das Salz in ein gewöhnliches Geissler-Rohr mit inneren Electroden gebracht. Es erwies sich unmöglich, weiter als bis auf 0,1 Mm. auszupumpen; offenbar war die Dampfspannung des Salzes etwa so

[1]) Wir sprechen Herrn Dr. Mohr, der uns bei den beschriebenen, gefahrvollen Untersuchungen über die Dampfdichte des Stickstoffammoniums unterstützte, auch an dieser Stelle unseren herzlichen Dank aus.

gross. Beim Versuch, den Dampf durch die zum Austreiben der Luft bestimmte Capillarröhre der Töpler-Hagen'schen Pumpe hinauszutreiben, condensirte sich dieser Dampf jedesmal. Bei einem Pumpenzuge trat mit der Condensation eine Explosion ein, welche die Capillare in kleine Splitterchen zertrümmerte und 4—5 Met. umherschleuderte. Die explodirte Masse muss ausserordentlich gering gewesen sein, dieselbe entsprach sicher nicht mehr als 0,1 Ccm. Dampf von 5 bis 10 Mm. Druck, d. h. etwa 1 Cmm. Dampf von Atmosphärendruck. Durch die eindringende Luft wurde das Quecksilber sofort in das Rohr geschleudert, welches die Pumpe mit dem auszupumpenden Raum verbindet, und hier trat sofort eine zweite Explosion ein, welche auch dieses Rohr zersplitterte. Es war aber gelungen, schnell genug einen Hahn, der sich zwischen Pumpe und Geissler-Rohr befand, zu schliessen, so dass in letzteres keine Luft eingedrungen war. Das Spectrum zeigte jetzt deutlicher eine grosse Anzahl Banden, die nach der Seite der kurzen Wellen abschattirt waren, in Grün und Blau. Eine vergleichende Betrachtung des Stickstoffspectrums schien Identität dieser Banden mit den entsprechenden des Stickstoffs zu ergeben; doch sind Messungen nicht gemacht. Von den besonders charakteristischen Stickstoff-Banden in Roth und Gelb war keine Spur vorhanden. Es wurde nun versucht, das Spectrum zu verbessern durch vorsichtiges Erwärmen des Salzes. Dabei entwickelte sich aber so viel Dampf, dass die Entladung nur noch als Lichtfaden durch das Rohr ging; das Spectrum war unverändert, abe lichtschwächer. Es hätte von neuem ausgepumpt werd müssen; da ich aber nicht eine zweite Pumpe aufs Spiel se wollte, verband ich das Rohr mit einem 4 Lit. halt Gefäss, welches auf etwa $^1/_{10}$ Mm. mit der Quecksilbe evacuirt war. Es wurde dann der Hahn zwischen G Rohr und dem Gefäss für einen Augenblick geöffne Absicht, etwas von dem Dampfe abzusaugen. Leid der Erfolg nicht derselben, sondern das Rohr ze gewöhnliche Stickstoff-Spectrum mit den rothe Banden. Es war also Luft eingedrungen."

Gleichzeitig mit obenstehenden Versu Spectrum des Chlorammoniums in ganz chen wurde das analoger Weise

entworfen. Es zeigten sich sofort in intensivster Weise die charakteristischen Linien des Wasserstoffs und die rothe Hälfte des Stickstoffspectrums mit besonderer Intensität. Der unmittelbare Vergleich der Spectra des Stickstoffammoniums und Chlorammoniums bei den genannten Versuchen musste bei der vollständigen Verschiedenheit des Anblickes zunächst zu der Ansicht führen, dass dem Stickstoffammonium ein eigenthümliches Verbindungsspectrum zukomme, in welchem sowohl die Linien des Wasserstoffs, als auch die rothe Seite des Stickstoffspectrums fehlten. Nach Plücker und Hittorf[1]) sollen allerdings bei niedrigerer Temperatur, schwächeren Entladungen oder weiteren Capillaren vom Spectrum des Stickstoffs vorwiegend nur die blauen Banden auftreten. Herr Prof. Kayser hatte indessen vor kurzem die Güte, noch einmal die Spectra des Stickstoff- und des Chlorammoniums mit einander zu vergleichen, und hat nunmehr auch in dem Stickstoffammonium-Spectrum Wasserstofflinien und den rothgelben Theil des Stickstoffspectrums wahrnehmen können.

Krystallographisches vom Stickstoffammonium.

Herr Geheimer Bergrath Prof. Dr. Rosenbusch hatte die Güte uns Folgendes über Stickstoffammonium mitzutheilen:

„Goniometrische Messungen an dem vorliegenden Material waren nicht möglich; die Krystalle verflüchtigen sich unter sichtbarer Entwicklung von Gasbläschen! Alle Krystalle sind optisch als Zwillinge oder Viellinge nach einer oder nach zwei zusammengehörigen, auf der Tafelfläche der Krystalle senkrechten Flächen zu erkennen. Dem entspricht auch das Auftreten zweier, zu einander anscheinend senkrechter Streifensysteme auf der Tafelfläche, welche in einer Naht zusammenstossen. Auf der Tafelfläche tritt eine spitze Bissextrix aus, und zwar senkrecht, wenn die Blättchen hinreichend eben sind, sonst schief. Der Axenwinkel wurde noch nicht gemessen. Das Krystallsystem scheint rhombisch zu sein, doch konnte die Art der Dispersion wegen zu starker Doppelbrechung noch nicht festgestellt werden.“

[1]) Phil. Trans. R. Soc. 155 (1865) S. 1—29.

Stickstofflithium, N_3Li.

Das Salz wurde durch Umsatz von Lithiumsulfat mit Stickstoffbaryum bereitet. Beim Eindampfen der Lösung erhält man farblose, spiessförmige, häufig fächerförmig gruppirte, anisotrope Krystalle. Die Verbindung konnte aus wenig Wasser umkrystallisirt werden. Von den ausgeschiedenen Krystallen wurde die anhaftende Mutterlauge durch Abpressen mit Filtrirpapier getrennt. Da die Verbindung äusserst hygroskopisch ist, wurde zur Analyse eine entsprechende Menge in ein Porcellanschiffchen gebracht, welches sich in einem verschliessbaren Glasgefäss befand. Beide Gefässe waren vorher gewogen und wurden dann mit der Substanz so lange über Schwefelsäure im Vacuum-Exsiccator getrocknet, bis das Gewicht constant war. Dieser Vorgang nahm mehrere Tage in Anspruch. Der Stickstoff wurde nach Dumas bestimmt, das Lithium als Lithiumsulfat.

1. 0,0932 Grm. gaben, mit chromsaurem Blei verbrannt, 67,0 Ccm. N bei 766 Mm. und 12°; entsprechend 0,08017 Grm. N.

0,3635 Grm. gaben, mit H_2SO_4 geglüht, 0,4024 Grm. Li_2SO_4; entsprechend 0,05121 Grm. Li.

2. 0,0839 Grm. gaben, mit chromsaurem Blei verbrannt, 59,8 Ccm. N bei 766 Mm. und 11°; entsprechend 0,07188 Grm. N.

0,3387 Grm. gaben, mit H_2SO_4 geglüht, 0,3773 Grm. Li_2SO_4; entsprechend 0,04802 Grm. Li.

	Berechnet für N_3Li:		Gefunden:	
			1.	2.
N_3	42	85,71 N	86,02 N	85,67 % N
Li	7	14,29 Li	14,09 Li	14,18 „ Li
M	49	100,00	100,11	99,85 %.

Aus diesen Analysen ergiebt sich, dass über Schwefelsäure getrocknetes Stickstofflithium wasserfrei ist. Es löst sich nicht wie Chlorlithium in Wasser unter wahrnehmbarer Wärmeentwicklung.

100	Theile	Wasser	lösen	36,12 Theile	bei 10°,
100	„	„	„	62,07 „	„ 15,5°,
100	„	„	„	66,41 „	„ 16°,
100	„	absoluter	Alkohol lösen	20,26 „	„ 16°.

In reinem Aether ist es unlöslich. Die Lösungen reagiren alkalisch. Stickstofflithium ist hygroskopisch und zerfliesslich.

Durch Eindampfen seiner wässrigen Lösung wird es nicht verändert. Stickstofflithium ist das einzige von allen Alkaliaziden, welches beim Erhitzen sich unter Detonation zersetzt, eine Eigenschaft, welche auch der feuchten Substanz zukommt. Beim Erhitzen auf der Metallplatte schmilzt es und explodirt dann mit carmoisinrothem Lichte. Ist das Salz vollkommen trocken, so erscheint die Flamme bei der Explosion fast weiss wie Magnesiumlicht. Erhitzt man Stickstofflithium in der Schmelzcapillare im Sand- oder Schwefelsäurebade, so zersetzt es sich jedesmal unter Explosion und Zerschmetterung des Röhrchens, aber die Zersetzungstemperaturen schwanken ausserordentlich beträchtlich, je nachdem die Erhitzung langsam oder schnell erfolgt, zwischen 115° und 298°! Durch Hämmern kann es nicht zur Explosion gebracht werden.

Stickstoffnatrium, N_3Na.[1])

Das Salz wurde durch Neutralisation von reiner Natronlauge mit Stickstoffwasserstoff bereitet, aus Wasser umkrystallisirt und im Exsiccator über Schwefelsäure ohne besondere Vorsichtsmassregeln getrocknet.

1. 0,2530 Grm. gaben, mit H_2SO_4 geglüht, 0,2758 Grm. Na_2SO_4; entsprechend 0,08934 Grm. Na.

2. 0,1992 Grm. gaben, mit H_2SO_4 geglüht, 0,2180 Grm. Na_2SO_4; entsprechend 0,07062 Grm. Na.

Berechnet:			Gefunden:	
			1.	2.
Na	23	35,38 Na	35,31 Na	35,45 % Na.

Stickstoffnatrium krystallisirt aus Wasser nur selten in wohlausgebildeten Individuen. „Die Krystalle gehören dem hexagonalen System an. Sie sind optisch positiv mit starker, einaxiger Doppelbrechung.

Aus dem Krystallpulver wurden durch Zerdrücken mit einem Deckglas in Monobromnaphtalin hexagonal begrenzte Blättchen, an denen Randkantenwinkel zu 120° (119° 57′ bis 120° 3′) gefunden wurden, isolirt. Auch eine flache, hexagonale Pyramide wurde beobachtet. Es erschien das Interferenzbild stark doppelbrechender, positiver, einaxiger Krystalle."

[1]) Ber. 24, 3346.

Die Lösung des Stickstoffnatriums reagirt schwach alkalisch. In Wasser löst es sich unter Kälteerzeugung.

In 100 Theilen Wasser lösen sich	40,16	Theile	bei	10°,
„ 100 „ „ „ „	40,7	„	„	15,2°,
„ 100 „ „ „ „	41,7	„	„	17°,
„ 100 „ absoluten Alkohols lösen sich	0,3153	„	„	16°.

In reinem Aether ist das Salz unlöslich.

Stickstoffnatrium ist nicht hygroskopisch; innerhalb einer Woche wurden nur 0,6% Wasser aus der Luft aufgenommen. Die wässrige Lösung ist beim Eindampfen beständig.

Stickstoffnatrium explodirt nicht durch Hämmern. Beim Erhitzen auf der Metallplatte schmilzt es nicht, sondern verpufft bei hoher Temperatur schwach mit glänzend gelbem Lichte. Das Salz wurde 13 Minuten lang in einer Capillare auf 350° erhitzt, ohne dass eine Veränderung eintrat.

Stickstoffkalium, N_3K.

Das Salz wurde durch Behandeln des Ammoniumsalzes, oder der freien Säure mit der berechneten Menge Kalilauge bereitet, durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt und im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

1. 0,0898 Grm. gaben, mit chromsaurem Blei verbrannt, 40,5 Ccm. N bei 753 Mm. und 17°; entsprechend 0,0465 Grm. N.

0,1487 Grm. gaben, mit H_2SO_4 geglüht, 0,1593 Grm. K_2SO_4; entsprechend 0,07151 Grm. K.

2. 0,0846 Grm. gaben, mit chromsaurem Blei verbrannt, 38,5 Ccm. N bei 759 Mm. und 20°; entsprechend 0,04397 Grm. N.

0,2415 Grm. gaben, mit H_2SO_4 geglüht, 0,2580 Grm. K_2SO_4; entsprechend 0,1158 Grm. K.

3. 0,5646 Grm. gaben, mit H_2SO_4 geglüht, 0,6078 Grm. K_2SO_4; entsprechend 0,2728 Grm. K.

4. 0,2194 Grm. gaben, mit H_2SO_4 geglüht, 0,2352 Grm. K_2SO_4; entsprechend 0,10564 Grm. K.

	Berechnet für N_3K:		Gefunden:			
			1.	2.	3.	4.
N_3	42	51,85 N	51,84 N	51,97 % N	—	—
K	39	48,15 K	48,09 K	47,97 „ K	48,33 K	48,13 % K
M	81	100,00	99,93	99,94 %	—	—

Stickstoffkalium krystallisirt aus Wasser in besser ausgebildeten Individuen als das Natriumsalz. Beim Eindampfen der wässrigen Lösung erscheint es in treppenförmig über-

einander gelagerten Schichten. Die Krystalle gehören dem quadratischen System an.

„Sie sind optisch einaxig mit negativem Charakter und zeigen starke Doppelbrechung. $a:c = 1:0{,}5810$. Die einzelnen Individuen bilden flache Pyramiden mit treppenförmig gebauter Basis. Beobachtete Flächen P (111) und 0 P (001).

a) Mittel aus 12 Schimmermessungen an 6 Krystallen zwischen den Extremen 77° 45′ und 79° 46′, bezw. 100° 25′ und 101° 55′.

b) Mittel aus den Messungen an den besten und zugleich kleinsten Krystallen.

	$111:\bar{1}\bar{1}1:$	$111:11\bar{1}:$	$111:1\bar{1}1:$
a)	78° 47′	101° 15′	—
b)	78° 53′	101° 14′	53° 20′.

Aus $111:\bar{1}\bar{1}1 = 78° 47'$ ergiebt sich: $a:c = 1:0{,}5806$,
„ $111:\bar{1}\bar{1}1 = 78° 53'$ „ „ $a:c = 1:0{,}5817$,
„ $111:1\bar{1}1 = 53° 20'$ „ „ $a:c = 1:0{,}5808$.
Also im Mittel: $a:c = 1:0{,}5810$“.

Stickstoffkalium löst sich in Wasser unter Kälteerzeugung; die Lösung reagirt alkalisch und ist beim Eindampfen beständig.

100	Theile Wasser lösen	46,5	Theile	bei	10,5°,
100	„ „ „	48,9	„	„	15,5°,
100	„ „ „	49,6	„	„	17°,
100	„ absoluter Alkohol lösen	0,1375	„	„	16°.

In reinem Aether ist es unlöslich. Stickstoffkalium ist weder flüchtig noch hygroskopisch. In 14 Tagen wurden beim Stehen an der Luft nur 0,05% Wasser aufgenommen. Das Salz explodirt nicht durch Hämmern; beim Erhitzen auf der Platte schmilzt es, fängt unter Stickstoffentwicklung zu sieden an und, unter schwacher Verpuffung sich entzündend, verbrennt zurückgebliebenes, metallisches Kalium langsam mit röthlichblauem Lichte. Beim Erhitzen in der Capillare bleibt Stickstoffkalium bei 350° unverändert; bei stärkerem Erhitzen schmilzt es dann und hinterlässt unter lebhafter Stickstoffentwicklung metallisches Kalium.

Stickstoffrubidium, N_3Rb.

Stickstoffrubidium wurde durch Umsatz einer Rubidiumsulfatlösung mit Stickstoffbaryum gewonnen und durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt.

1. 0,0830 Grm. gaben, mit chromsaurem Blei verbrannt, 24,2 Ccm. N bei 753 Mm. und 19°; entsprechend 0,02755 Grm. N.

0,4180 Grm. gaben, mit H_2SO_4 geglüht, 0,4361 Grm. Rb_2SO_4; entsprechend 0,2798 Grm. Rb.

2. 0,0651 Grm. gaben, mit chromsaurem Blei verbrannt, 18,2 Ccm. N bei 758 Mm. und 12°; entsprechend 0,02155 Grm. N.

0,3137 Grm. gaben, mit H_2SO_4 geglüht, 0,3280 Grm. Rb_2SO_4; entsprechend 0,2098 Grm. Rb.

3. 0,3237 Grm. gaben, mit H_2SO_4 geglüht, 0,3385 Grm. Rb_2SO_4; entsprechend 0,2165 Grm. Rb.

	Berechnet für N_3Rb:		Gefunden:		
			1.	2.	3.
N_3	42	33,02 N	33,20 N	33,10 % N	—
Rb	85,2	66,98 Rb	66,73 Rb	66,88 „ Rb	66,89 % Rb
M	127,2	100,00	99,93	99,98 %	—

Stickstoffrubidium ist das am besten krystallisirende Alkalisalz der Stickstoffwasserstoffsäure. Man erhält leicht grosse, tafelförmige Individuen beim Umkrystallisiren aus Wasser, namentlich beim langsamen Verdunsten an der Luft.

„Die Krystalle gehören dem quadratischen System an, sind optisch einaxig mit negativem Charakter und zeigen starke Doppelbrechung.

$$a : c = 1 : 0{,}5785.$$

Stickstoffrubidium bildet tafelförmige Krystalle mit sehr schmalen, aber zum Theil sehr gut spiegelnden Flächen einer quadratischen Pyramide.

a) Mittel aus Schimmermessungen an 6 Krystalltäfelchen.

b) Beste Messungen an einem Täfelchen, bei welchem $001 : 00\bar{1} = 180° 39'$ war, die Pyramide aber gut spiegelte:

	$111 : 001$:	$111 : 11\bar{1}$:	$111 : 1\bar{1}1$:
a)	39° 19′	—	—
b)	39° 27′	101° 45′	53° 10′.

Aus $111 : 001 = 39° 19'$ ergiebt sich $a : c = 1 : 0{,}5791$,
„ $111 : 001 = 39° 27'$ „ „ $a : c = 1 : 0{,}5819$,
„ $111 : 11\bar{1} = 101° 45'$ „ „ $a : c = 1 : 0{,}5752$,
„ $111 : 1\bar{1}1 = 53° 10'$ „ „ $a : c = 1 : 0{,}5779$.

Also im Mittel $a : c = 1 : 0{,}5785$“.

Stickstoffrubidium ist in Wasser unter Kälteerzeugung löslich.

In 100 Theilen Wasser lösen sich . . . . 107,1 Theile bei 16°,
„ 100 „ „ „ „ . . . . 114,1 „ „ 17°,
„ 100 „ absoluten Alkohols lösen sich 0,182 „ „ 16°.

In reinem Aether ist das Salz unlöslich. Die Lösung reagirt alkalisch; durch Eindampfen wird sie nicht verändert. Stickstoffrubidium ist nicht flüchtig, aber etwas hygroskopisch. Es explodirt nicht durch Hämmern. Beim Erhitzen auf der Metallplatte schmilzt es; bei weiterem Erhitzen tritt heftige Gasentwicklung auf; es bleibt entweder Rubidiumoxyd oder metallisches Rubidium, je nach der Menge der angewandten Substanz und der Luftzufuhr, znrück. Das rückständige Metall entzündet sich unter schwacher Verpuffung und verbrennt mit violettem Licht. Durch Erhitzen in der Schmelzcapillare sintert Stickstoffrubidium bei 280° und wird bei 330°—340° flüssig. Erhitzt man das Röhrchen weiter über freier Flamme, so zergeht die Substanz unter heftigem Aufschäumen und hinterlässt einen glänzenden, silberweissen Spiegel von metallischem Rubidium.

Stickstoffcäsium N_3Cs.

Stickstoffcäsium wurde durch Umsatz von Cäsiumsulfat mit Stickstoffbaryum dargestellt, durch Umkrystallisiren mit Wasser gereinigt und im Exsiccator über Schwefelsäure lange Zeit getrocknet. Das Salz krystallisirt wasserfrei.

1. 0,0895 Grm. gaben, mit chromsaurem Blei verbrannt, 18,6 Ccm. N bei 764 Mm. und 18°; entsprechend 0,0216 Grm. N.

0,5076 Grm. gaben, mit H_2SO_4 geglüht, 0,5241 Grm. Cs_2SO_4; entsprechend 0,3849 Grm. Cs.

2. 0,1225 Grm. gaben, mit chromsaurem Blei verbrannt, 25,2 Ccm. N bei 766 Mm. und 18°; entsprechend 0,02934 Grm. N.

0,4683 Grm. gaben, mit H_2SO_4 geglüht, 0,4835 Grm. Cs_2SO_4; entsprechend 0,3551 Grm. Cs.

	Berechnet für N_3Cs:		Gefunden:	
			1.	2.
N_3	42	24,04 N	24,13 N	23,95 % N
Cs	132,7	75,96 Cs	75,82 Cs	75,83 „ Cs
M	174,7	100,00	99,95	99,78 % .

Stickstoffcäsium bildet aus Wasser kleine, undeutlich ausgebildete Krystalle mit rechtwinkliger Begrenzung. In Folge der Zerfliesslichkeit ist keine Messung möglich.

„Aus einem in Monobromnaphtalin isolirten Klümpchen wurden unregelmässig begrenzte Blättchen isolirt, welche in convergentem Lichte die Interferenzfigur stark doppelbrechender, einaxiger Krystalle zeigen. Der Charakter der Doppelbrechung ist negativ."

Stickstoffcäsium ist hygroskopisch und mit Wasser unter starker Kälteerzeugung zerfliesslich.

In 100 Theilen Wasser lösen sich . . . . 224,2 Theile bei 0°,
„ 100 „ „ „ „ . . . . 307,4 „ „ 16°,
„ 100 „ absoluten Alkohols lösen sich 1,0366 „ „ 16°.

In reinem Aether ist das Salz unlöslich. Die wässerige Lösung reagiert alkalisch und wird durch Kochen nicht verändert. Durch Hämmern explodirt es nicht. Beim Erhitzen auf der Metallplatte verhält es sich wie Stickstoffkalium und Stickstoffrubidium. In der Schmelzcapillare schmilzt es bei 310°—318°; bei weiterem Erhitzen hinterbleibt, unter Aufschäumen und schwacher Verpuffung wie beim Rubidiumsalz, silberglänzendes Cäsiummetall.

Stickstoffthallium, N_3Tl.[1])

Stickstoffthallium wird dargestellt durch Fällen von Stickstoffammonium mit Thalliumnitratlösung, oder von Thalliumnitratlösung mit Stickstoffwasserstoffsäure. Der schwer lösliche Niederschlag wird abfiltrirt und aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Thallium wurde als Jodür JTl bestimmt.

1. 0,1330 Grm. gaben, mit chromsaurem Blei verbrannt, 20,3 Ccm. N bei 757 Mm. und 22°; entsprechend 0,0229 Grm. N.

0,2094 Grm. gaben, nach der Fällung mit Jodkalium, 0,2800 Grm. JTl; entsprechend 0,1728 Grm. Tl.

2. 0,4486 Grm. gaben nach der Fällung mit Jodkalium 0,6013 Grm. JTl; entsprechend 0,3709 Grm. Tl.

	Berechnet für N_3Tl:		Gefunden:	
			1.	2.
N_3	42	17,09 N	17,22 % N	—
Tl	203,7	82,91 Tl	82,52 Tl	82,69 % Tl
M	245,7	100,00	99,74	—.

Der farblose, feinkörnige Niederschlag des Stickstoffthalliums färbt sich an der Luft, auch unter Wasser gelblich. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man grosse, durchsichtige, gelbliche, glänzende, quadratische Blätter, welche treppenförmig übereinander gelagert sind.

„Stickstoffthallium bildet tetragonale Krystalle mit negativem Charakter und starker Doppelbrechung. Die sehr zer-

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. 18, 970.

brechlichen Täfelchen zeigen schmale, aber spiegelnde Randflächen. Beobachtet wurden 0 P (001), P (111), 2 P (221).

$$a : c = 1 : 0{,}5881.$$

a) Mittel aus den Messungen an einem rundum ausgebildeten Kryställchen und 3 fragmentaren Täfelchen:

b) Messung an einem Blättchen, welches ausser 001 nur eine schimmernde Fläche von 2 P (221) zeigte:

	001 : 111 :	111 : $1\bar{1}1$:	001 : 221 :
a)	39° 44′	54° 5′	—
b)	—	—	58° 46′.

Aus 001 : 111 = 39° 44′ berechnet sich $a : c = 1 : 0{,}5878$,
„ 111 : $1\bar{1}1$ = 54° 5′ „ „ $a : c = 1 : 0{,}5934$,
also im Mittel: $a : c = 1 : 0{,}5881$.
„ 001 : 221 = 58° 46′ berechnet sich $a : 2c = 1 : 1{,}1660$".

Beim Umkrystallisiren erhält man zuweilen ein in langen Nadeln krystallisirendes Salz. Diese durchsichtigen Krystalle waren mit einer bräunlichen Schicht überzogen, welche keine genauere Beobachtung gestattete. Eine Stickstoffbestimmung der letzteren Krystalle ergab aber ebenfalls die Zusammensetzung N_3Tl.

0,1620 Grm. gaben, mit chromsaurem Blei verbrannt, 24,2 Ccm. N bei 762 Mm. und 21°; entsprechend 0,02763 Grm. N.

	Berechnet für N_3Tl:		Gefunden:
N_3	42	17,09 N	17,05 % N.

Stickstoffthallium ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich.

In 100 Theilen Wasser lösen sich 0,1712 Theile bei 0°,
„ 100 „ „ „ „ 0,1965 „ „ 5°,
„ 100 „ „ „ „ 0,3 „ „ 16°.

In absolutem Alkohol oder Aether ist es unlöslich.

Stickstoffthallium ist weder flüchtig noch hygroskopisch. Die neutral reagirende, wässrige Lösung wird durch Eindampfen nicht veränderte. Es explodirt durch Hämmern unter heftiger Detonation; beim Erhitzen auf der Metallplatte schmilzt es gewöhnlich und hinterlässt unter lebhafter Siedeerscheinung metallisches Thallium. Durch schnelles, heftiges Erhitzen kann es aber auch während des Schmelzens explodiren. Im Capillarfaden blieb es bei 340° noch unverändert; bei weiterem Erhitzen des Röhrchens über freier Flamme trat starke Explosion ein.

Herr Professor Ebert in Kiel hatte die Güte, Stickstoffthallium durch Erhitzen zwischen den Polen eines kräftigen Induktors spektroskopisch zu untersuchen. Es traten fortwährend unter glänzendster Lichterscheinung kleine Explosionen ein, welche in der Camera des Spektrographen ein ausgezeichnetes Bild hervorriefen. Ausser den Thalliumlinien zeigte sich jedoch nichts Wesentliches. Das vergleichsweise entworfene Chlorthallium-Spektrum zeigte dieselben Eigenschaften.

2. Die Azide der Alkalierdmetalle.

Stickstoffcalcium, N_6Ca.

Das Calciumsalz wurde durch Auflösen von Calciumhydroxyd in 8procent. wässriger Stickstoffwasserstoffsäure dargestellt. Auch kann dasselbe durch Kochen von frischgefälltem, überschüssigem Calciumhydroxyd mit Stickstoffammonium bereitet werden. Der überschüssige Aetzkalk wurde in der Siedehitze durch Einleiten von Kohlensäure als Carbonat entfernt und das Salz durch Eindampfen des Filtrates gewonnen. Die Flüssigkeit färbt sich rötlich (Eisenreaktion!), eine Farbe, welche beim Verjagen der überschüssigen Säure wieder verschwand.[1]) Das Salz wurde durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt.

1. 0,0971 Grm. gaben, mit chromsaurem Blei verbrannt, 55,8 Ccm. N bei 766 Mm. und 16°; entsprechend 0,06558 Grm. N.

0,0663 Grm. gaben, mit H_2SO_4 geglüht, 0,0725 Grm. $CaSO_4$; entsprechend 0,02132 Grm. Ca.

2. 0,0943 Grm. gaben, mit chromsaurem Blei verbrannt, 52,8 Ccm. N bei 766 Mm. und 10°; entsprechend 0,06374 Grm. N.

0,2735 Grm. gaben, mit H_2SO_4 geglüht, 0,2973 Grm. $CaSO_4$; entsprechend 0,0874 Grm. Ca.

3. 0,1174 Grm. gaben, in essigsaurer Lösung mit oxalsaurem Ammonium gefällt, nach dem Glühen 0,0526 Grm. CaO; entsprechend 0,03757 Grm. Ca.

	Berechnet für N_6Ca:		Gefunden:		
			1.	2.	3.
N_6	84	67,74 N	67,54 N	67,59 % N	—
Ca	40	32,26 Ca	32,16 Ca	31,97 Ca	32,0 % Ca
M	124	100,00	99,70	99,56 %	—

Stickstoffcalcium krystallisirt in farblosen, säulenförmigen Krystall-Individuen.

[1]) Vergl. die Azide des Eisens, Chroms, Aluminiums.

„Es sind Säulchen oder Nädelchen des rhombischen Systems, sehr ähnlich denen des Stickstoffbaryums. Gut ausführbare Messungen in der Prismenzone ergaben $010 : 110 = 72^0\,13'$; daraus $a : b = 0{,}3207 : 1$.

Ferner beobachtet:		Gemessen:	Berechnet
$010 : 450$	=	$67^0\,53'$	$67^0\,54'$
$010 : 10.23.0$	=	$53^0\,44'$	$53^0\,35'$
$010 : 130$	=	$46^0\,3'$	$46^0\,6'$.

Eine schlechte Schimmermessung $010 : 0\,kl = 80^0$ würde unter der Annahme, dass $0.kl = 015$ ist, für c ergeben 0,8815, und man hätte danach das Verhältniss: $a : b : c = 0{,}3207 : 1 : 0{,}8815$".

Stickstoffcalcium löst sich in Wasser unter Kälteerzeugung.

In 100 Theilen Wasser lösen sich . . . . 38,1 Theile bei 0°,
„ 100 „ „ „ „ . . . . 45,0 „ „ 15,2°,
„ 100 „ absoluten Alkohols lösen sich 0,211 „ „ 16°.

In reinem Aether ist das Salz unlöslich. Es ist stark hygroskopisch und zerfliesslich; durch Eindampfen wird die wässerige Lösung nicht wesentlich verändert. Durch Hämmern tritt keine Explosion ein, dagegen bei raschem Erhitzen auf der Metallplatte. Beim Erhitzen in der Schmelzcapillare explodirt die Substanz zwischen 144°—156°. Erhitzt man das Röhrchen eine halbe Stunde lang auf 120°—130°, so entweicht der Stickstoff; metallisches Calcium bleibt zurück.

Stickstoffstrontium, N_6Sr.

Stickstoffstrontium wurde wie das Calciumsalz dargestellt und durch Umkrystallisiren aus Wasser in flimmernden Blättchen erhalten.

1. 0,1500 Grm. gaben, mit chromsaurem Blei verbrannt, 64,8 Ccm. N bei 754 Mm. und 22°; entsprechend 0,07282 Grm. N.

0,2187 Grm. gaben, mit H_2SO_4 geglüht, 0,2332 Grm. $SrSO_4$; entsprechend 0,1112 Grm. Sr.

2. 0,1087 Grm. gaben, mit chromsaurem Blei verbrannt, 46,8 Ccm. N bei 758 Mm. und 22°; entsprechend 0,05288 Grm. N.

3. 0,0921 Grm. gaben, mit chromsaurem Blei verbrannt, 40,2 Ccm. N bei 758 Mm. und 25°; entsprechend 0,04472 Grm. N.

Berechnet für N_6Sr:			Gefunden:		
			1.	2.	3.
N_6	84	48,98 N	48,55 N	48,64 N	48,56 % N
Sr	87,5	51,02 Sr	50,85 % Sr	—	—
M	171,5	100,00	99,40 %	—	—.

Die Beschaffenheit des Strontiumsalzes erlaubte keine genaueren, krystallographischen Beobachtungen. Das Salz ist hygroskopisch; die wässerige Lösung reagirt alkalisch und wird durch Eindampfen nicht wesentlich verändert.

In 100 Theilen Wasser lösen sich . . . . 45,83 Theile bei 16°,
„ 100 „ absoluten Alkohols lösen sich 0,095 „ „ 16°.

In reinem Aether ist das Salz unlöslich.

Durch Hämmern explodirt Stickstoffstrontium nicht; auf der Metallplatte verpufft es lebhaft mit rotem Licht, ohne zu schmelzen, unter Umherschleudern der brennenden Substanz. In der Schmelzcapillare versprühte es mit rotem Licht bei 194°—196°. Durch anhaltendes Erhitzen auf 140°—150° entweicht der Stickstoff; metallisches Strontium bleibt zurück.

Stickstoffbaryum, N_6Ba.

Stickstoffbaryum wurde wie das Calcium- oder Strontiumsalz dargestellt und aus Wasser umkrystallisirt. Beim Eindampfen der wässerigen Lösung überzieht letztere sich mit einer krystallinischen Salzhaut, welche nicht die Zusammensetzung N_6Ba besitzt. Filtrirt man diese Substanz ab und wäscht sie mit Wasser aus, so erhält man ein feines, in Wasser sehr schwer lösliches Pulver, welches beim Destilliren mit verdünnter Schwefelsäure noch Stickstoffwasserstoff entwickelt. Dieser Körper bildet sich auch als Haut beim Eindampfen der Lösung in Platingefässen. Am Boden des Gefässes dagegen in der Mutterlauge finden sich die reinen Krystalle von der Zusammensetzung N_6Ba. Die umkrystallisirte Substanz wurde an der Luft oder im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

1. 0,0782 Grm., aus $Ba(OH)_2$ durch Auflösen in N_3H gewonnen, gaben, mit chromsaurem Blei verbrannt, 26,6 Ccm. N bei 760 Mm. und 25°; entsprechend 0,02967 Grm. N.

0,3723 Grm. gaben, mit H_2SO_4 geglüht, 0,3917 Grm. $BaSO_4$; entsprechend 0,2302 Grm. Ba.

2. 0,0604 Grm., aus $Ba(OH)_2$ durch Auflösen in N_3H gewonnen, gaben, mit chromsaurem Blei verbrannt, 20,5 Ccm. N bei 760 Mm. und 25°; entsprechend 0,02287 Grm. N.

0,2741 Grm., aus $Ba(OH)_2$ durch Auflösen in N_3H gewonnen, gaben, mit H_2SO_4 eingedampft, 0,2893 Grm. $BaSO_4$; entsprechend 0,1700 Grm. Ba.

3. 0,3150 Grm. gaben, mit H_2SO_4 geglüht, 0,3310 Grm. $BaSO_4$; entsprechend 0,1945 Grm. Ba.

4. 0,7062 Grm. gaben, mit H_2SO_4 geglüht, 0,7421 Grm. $BaSO_4$; entsprechend 0,4362 Grm. Ba.

5. 0,4893 Grm. gaben, mit H_2SO_4 geglüht, 0,5134 Grm. $BaSO_4$; entsprechend 0,3017 Grm. Ba.

6. 0,4932 Grm. gaben, nach der Destillation mit H_2SO_4, 0,1935 Grm. N_3H; entsprechend 45 Ccm. $^1/_{10}$-N. NaOH oder 0,1890 Grm. N.

0,4932 Grm. gaben, mit H_2SO_4 geglüht, 0,5166 Grm. $BaSO_4$; entsprechend 0,3038 Grm. Ba.

7. 0,5029 Grm. lufttrockne Krystalle gaben, nach der Destillation mit H_2SO_4, 0,1950 Grm. N_3H; entsprechend 45,35 Ccm. $^1/_{10}$-N. NaOH oder 0,1905 Grm. N.

0,5029 Grm. lufttrockne Krystalle gaben, mit H_2SO_4 geglüht, 0,5268 Grm. $BaSO_4$; entsprechend 0,3098 Grm. Ba.

Berechnet für N_6Ba:

N_6	84,0	38,04 % N
Ba	136,8	61,96 „ Ba
M	220,8	100,00 %.

Gefunden:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
N_6	37,95 N	37,86 N	—	—	—	38,32 N	37,87 % N
Ba	61,84 Ba	62,03 Ba	61,76 Ba	61,76 Ba	61,67 Ba	61,55 Ba	61,56 „ Ba
M	99,79	99,89	—	—	—	99,87	99,43 %.

Stellt man Stickstoffbaryum durch Digeriren von Stickstoffammonium mit Baryumhydroxyd dar und tällt das überschüssige Baryumhydrat mit Kohlensäure aus, so erhält man ein Salz, das bei der Analyse zu wenig Baryum giebt, und zwar bis zu 3%, bei annähernd normalem, richtigem Stickstoffgehalt.

1. 0,4519 Grm. gaben, mit H_2SO_4 geglüht, 0,4506 Grm. $BaSO_4$; entsprechend 0,2648 Grm. Ba.

2. 0,5173 Grm. gaben, mit H_2SO_4 geglüht, 0,5225 Grm. $BaSO_4$; entsprechend 0,3071 Grm. Ba.

	Berechnet für BaN_6:		Gefunden:	
			1.	2.
Ba	136,8	61,96 Ba	58,60 Ba	59,36 % Ba.

Das aus Baryumhydroxyd und Stickstoffwasserstoff bereitete Salz entspricht dagegen, wie aus obigen Analysen hervorgeht, immer der Formel N_6Ba. Das auf die verschiedensten Arten bereitete und umkrystallisirte Salz enthielt

niemals Krystallwasser, wie aus mindestens 20 Analysen der Verbindung mit Sicherheit hervorgeht![1])

Stickstoffbaryum erscheint, oberflächlich betrachtet, in centimeterlangen, säulenförmigen Krystallen.

„Es bildet feine Nadeln oder Prismen des rhombischen Systems etwas tafelförmig nach der gut spiegelnden Fläche $b = \infty P \breve{\infty}$ (010), mit einer Anzahl von gewöhnlich nur mit einer oder zwei Flächen ausgebildeten Prismen, die zum Theil nur Schimmermessungen zulassen. Die terminale Begrenzung wird bald durch die Basis $c = o P$ (001), gelegentlich mit einem schmalen und mattschimmernden Brachydoma $r = m P \breve{\infty}$ (o kl) allein gegeben, bald erscheint daneben ein mattschimmerndes Makrodoma $n = m P \bar{\infty}$, auch wohl mit einer nicht sicher bestimmbaren Pyramide o. Diese Flächen sind oft nur hinten oder nur vorn vorhanden, so dass die Krystalle wie monoklin aussehen. Das rhombische System ergiebt sich indessen aus den allerdings wenig vollkommenen Messungen:

$b : c = 90°$ } am Goniometer mit Abweichungen bis zu 30′ auf beiden
$b : n = 90°$ } Seiten.

Kante c/b : Kante $m/b = 90°$ genau unter dem Mikroskop.

Das rhombische System ergiebt sich ferner daraus, dass winzige Nädelchen, zwischen Object-Deckglas in Monobromnaphtalin herumgerollt, auf allen Flächen der Zone mb gerade Auslöschung haben. Das wäre im monoklinen System nur dann möglich, wenn b in der orthodiagonalen Zone läge; dann müssten aber die beiden Flächen m mit b verschiedene Winkel bilden, was nicht der Fall ist. Die Axenebene liegt anscheinend in b.

Zur Bestimmung des Axenverhältnisses wurde ein an allen Kryställchen wiederkehrendes Prisma m benutzt, dessen Winkel gegeben ist durch die Messung:

b (010) : m (110) = 71° 6′ als Mittel aus den Messungen an 9 Krystallen zwischen 70° 13′ und 72° 00′.

b (010) : r (011) = 49° 46′ als Mittel von 9 Ablesungen an verschiedenen Krystallen, die zwischen 48° 16′ und 50° 42′ schwankten.

Demnach ist $a : b : c = 0{,}3424 : 1 : 0{,}8461$.

Die Werthe dürfen als genau angenommen werden in den beiden ersten Decimalen. Durch Messungen der ebeneren Winkel der Kante $c/b : n/b = 40°$, $n/b : m/b = 50°$ unter dem Mikroskop findet man $c = 0{,}8391$.

Beobachtet wurden die Flächen $\infty P \breve{\infty}$ (010), ∞P (110), $\infty P \breve{2}$ (120), $\infty P {}^5/_4$ (450) und mehrere nur ungenau zu berechnende Prismenflächen, $o P$ (001), $P \breve{\infty}$ (011), $P \bar{\infty}$ (101) mit folgenden Winkeln:

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 17, 22.

Gefunden:	Berechnet:
010 : 110 = 71° 6′,	—
010 : 120 = 55° 53′,	55° 36′
010 : 450 = 66° 46′,	66° 53′
010 : 001 = 90° —	—
010 : 101 = 90° —	—
010 : 011 = 49° 46′	— “.

Stickstoffbaryum ist sehr wenig hygroskopisch; in 8 Tagen nahm es an der Luft um 0,2%, in 14 Tagen um 0,4% an Gewicht zu.

100 Theile Wasser lösen 12,5 Theile bei 0°,
100 „ „ „ 16,2 „ „ 10,5°,
100 „ „ „ 16,7 „ „ 15°,
100 „ „ „ 17,3 „ „ 17°,
100 Theile absoluten Alkohols lösen bei 16° nur 0,0172 Theile.

In trockenem Aether ist das Salz unlöslich.

Die wässrige Lösung des Stickstoffbaryums ist beim Kochen sehr beständig. Ein Salz, welches aus einer Lösung krystallisiert war, die 14 Tage lang am Rückflusskühler gekocht worden war, zeigte die normale Zusammensetung. Durch 3 Wochen langes Behandeln mit Wasser in einer Platinschale auf dem Wasserbade wurde das Salz indessen etwas verändert. Der Rückstand enthielt nach dem Eindampfen der Lösung zur Trockene 4% Stickstoff weniger, als das normale Salz.

0,5435 Grm. gaben bei der Destillation mit H_2SO_4 0,1901 Grm. N_3H; entsprechend 44,2 Ccm. $^1/_{10}$-N. NaOH oder 34,16% N.

Destillirt man eine Lösung von Stickstoffbaryum in Wasser ab, so kann man auch nach anhaltendem Destilliren in dem Destillat keinen Stickstoffwasserstoff mit Silbernitrat nachweisen.

Die Lösung des Stickstoffbaryums reagirt schwach alkalisch. Durch Hämmern tritt keine Explosion ein; beim Erhitzen auf der Metallplatte verpufft es ohne heftige Detonation mit grünem Licht unter Umherschleudern der brennenden Substanz. Durch Erhitzen in der Schmelzcapillare geht die Zersetzung unter Spritzen und Feuererscheinung bei 217°—221° vor sich. Bei anhaltendem Erhitzen auf 180° hinterbleibt unter Stickstoffentwickelung metallisches Baryum.

Um nachzuweisen, dass bei diesen Zersetzungsproben wirklich die Metalle entstehen, und nicht etwa andersartige Stickstoffverbindungen der Metalle, wurden mit Stickstoffbaryum folgende Versuche angestellt. Eine Reihe von Schmelzcapillaren, welche unmittelbar nach dem Zersetzungsversuch zugeschmolzen worden waren, wurden in einem Kölbchen unter Wasser zerdrückt. Dabei trat unter lebhafter Gasentwicklung Feuererscheinung ein. Ueberall blitzten Funken in der Flüssigkeit auf. Die Substanz löste sich klar. Die Flüssigkeit wurde zum Theil abdestillirt. Im alkalisch reagierenden Destillat konnten Spuren von Ammoniak als Platinsalmiak nachgewiesen werden, aber kein Silberlösung reducirendes Salz. Es entstehen also wahrscheinlich bei der langsamen Zersetzung der Azide der Alkali und Erdalkalimetalle neben den Metallen selbst auch Spuren von Stickstoffverbindungen der Metalle, also hier bei Stickstoffbaryum etwa der Körper N_2Ba_3, welcher beim Auflösen in Wasser seinen Stickstoff als Ammoniak entwickeln muss. In dem Rückstand vom Destillat fiel durch Kohlensäure Baryumcarbonat aus.

B) Azide der wichtigsten Repräsentanten der übrigen Familien der Elemente.

1. Stickstoffdiammonium $N_3.N_2H_5$.

Dieses bekannte Salz schliesst sich naturgemäss den Erdalkalisalzen der Stickstoffwasserstoffsäure an. Es wurde die Zersetzung des Körpers durch Erhitzen etwas genauer beobachtet. Beim Erhitzen in der Schmelzcapillare beginnt die Substanz bei 65° zu schmelzen; bei 108° trat lebhafte Gasentwicklung und Schäumen ein. Es hinterblieb eine dicke Flüssigkeit, welche aus dem Röhrchen herausdestillirte und explosive Eigenschaften besass. Durch 3stündiges Erhitzen auf 100° bis 120° in der Schmelzcapillare wurde ein dicker Syrup erhalten, welcher beim Abkühlen wieder krystallinisch erstarrte.

2. Azide des Magnesiums und Berylliums.

Stickstoffmagnesium.

Magnesium löst sich in wässerigem Stickstoffwasserstoff leicht unter Gasentwicklung auf. Durch Umsatz von Magnesium-

sulfat mit Stickstoffbaryum wurde ein in Wasser leicht lösliches Salz erhalten, welches sich beim Erhitzen unter Explosion zersetzte. Die Verbindung konnte nicht rein erhalten werden und wurde noch nicht untersucht. Durch Kochen mit Wasser verliert das Salz seine explosiven Eigenschaften gänzlich.

Stickstoffberyllium.

Berylliumsulfat wurde mit Stickstoffbaryum in wässriger Lösung in der Kälte umgesetzt. Das Filtrat wurde unter 18 mm Druck bei 45° eingedampft. Dabei gingen reichliche Mengen von Stickstoffwasserstoff fort, welche in einer Waschflasche mit Silberlösung niedergeschlagen wurden. Es hinterblieb ein Rückstand, der wasserunlöslich war, keine explosiven Eigenschaften mehr zeigte und wahrscheinlich aus reinem Berylliumhydroxyd bestand. Auch beim freiwilligen Verdunsten der Stickstoffberylliumlösung über Schwefelsäure im Vacuum-Exsiccator wurde ein Rückstand erhalten, der zum grössten Theil aus Beryllerde bestand, aber durch Kochen mit Wasser noch Spuren von Stickstoffwasserstoff überdestilliren liess. Jedenfalls wird Berylliumazid beim Eindunsten der wässerigen Lösung zum grössten Theil zersetzt.

3. Azide des Zink und Mangans.

Zink und Mangan bilden mit Stickstoffwasserstoff, ebenso wie die Azide des Nickels und Kobalts (siehe weiter unten), leicht basische Salze, im Wesentlichen von der Zusammensetzung $R\begin{smallmatrix}OH\\N_3\end{smallmatrix}$.

Basisches Stickstoffzink $Zn\begin{smallmatrix}OH\\N_3\end{smallmatrix}$?

Zink löst sich schon in verdünnter Stickstoffwasserstoffsäure unter lebhafter Gasentwicklung auf; ebenso wird frischgefälltes Zinkhydroxyd durch Stickstoffwasserstoff sehr leicht gelöst, oder Zinksulfat mit Stickstoffbaryum in verdünnter Lösung umgesetzt. Die klaren Lösungen enthalten zunächst unzweifelhaft das Azid ZnN_6. Beim Eindampfen scheidet sich aber unter Abgabe von Stickstoffwasserstoff in allen Fällen alsbald ein weisser, unlöslicher, krystallinischer Niederschlag

ab. Derselbe bildet sich schon beim Eindunsten der wässrigen Lösung im Vacuum, oder beim Stehenlassen derselben an der Luft in einigen Tagen. Auch Zinkstücke, welche der Einwirkung von Stickstoffwasserstoff ausgesetzt werden, bedecken sich nach einiger Zeit mit einer Schicht dieses basischen Salzes, wodurch sie der weiteren Einwirkung der Säure entzogen werden. Gleichzeitig entweicht Stickstoffwasserstoff. Das durch Eindunsten im Vacuum erhaltene Salz besitzt annähernd die Zusammensetzung eines basischen Zinkazides von der Formel $Zn\begin{matrix}OH\\N_3\end{matrix}$. Doch wurde bei den Analysen stets zu wenig Stickstoff gefunden.

0,0413 Grm. gaben, mit chromsaurem Blei verbrannt, 11,7 Ccm. N bei 759 Mm. und 23°; entsprechend 0,01317 Grm. N.

0,2999 Grm. gaben, mit NO_3H eingedampft und geglüht, 0,1947 Grm. ZnO; entsprechend 0,1565 Grm. Zn.

	Berechnet für $ZnOH.N_3$:		Gefunden:
N_3	42,0	33,74 N	31,88 % N
Zn	65,5	52,61 Zn	52,18 „ Zn.

Basisches Stickstoffzink bildet in Wasser sehr wenig lösliche, undeutliche, anisotrope Krystalle, welche sich beim Erhitzen auf der Metallplatte unter Zersprühen zersetzen. Kocht man das Salz mit Wasser, so zersetzt es sich weiter unter Abspaltung von Stickstoffwasserstoff.

Basisches Stickstoffmangan, $Mn\begin{matrix}N_3\\OH\end{matrix}$.

Mangan verhält sich gegen Stickstoffwasserstoff wie Zink. Mangancarbonat löste sich in 17procent. Stickstoffwasserstoffsäure unter Kohlendioxydentwickelung auf. Dabei trat Rothfärbung ein (Eisenreaction). Beim Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbade verschwand diese Färbung und ein pulveriger Rückstand blieb zurück. Das schwer lösliche Salz explodirt nicht durch Hämmern, wohl aber mit ziemlich heftiger Detonation beim Erhitzen auf der Metallplatte. Die Analyse lässt auf die Constitution eines basischen Salzes von der angegebenen Eormel schliessen. Die Substanz kann durch Umkrystallisiren aus Wasser nicht gereinigt werden.

0,3662 Grm. gaben nach der Destillation mit H_2SO_4 0,1402 Grm. N_3H; entsprechend 32,6 Ccm. $^1/_{10}$-N. KOH, oder 0,1369 Grm. N und 0,2474 Grm. Mn_3O_4; entsprechend 0,1786 Grm. Mn.

	Berechnet für MnN_3OH:		Gefunden:
N_3	42	36,84 N	37,39 % N
Mn	55	48,25 Mn	48,67 „ Mn.

4. Azide des Cadmiums und des Kupfers.

Stickstoffcadmium, CdN_6.

Cadmiumcarbonat wurde in 17proc. überschüssiger Stickstoffwasserstoffsäure unter Kohlendioxyd-Entwicklung aufgelöst. Die Flüssigkeit zeigte eine hellrosenrote Farbe (Eisenreaction). Beim Eindunsten im Exsiccator entfärbt sich die Flüssigkeit und hinterlässt beim Verdunsten ein hellgelbes, krystallinisches Salz. Stickstoffcadmium krystallisirt in tafelförmigen, glänzenden, optisch zweiaxigen Kryställchen. Durch Hämmern explodirt es nicht; beim Erhitzen auf der Metallplatte versprüht es lebhaft mit magnesiumartigem Licht ohne besondere Detonation.

Pyridincadmiumazid $(C_5H_5N)_2N_6Cd$.

Pyridincadmiumazid wurde durch Fällen einer wässrigen Stickstoffcadmiumlösung mit der berechneten Menge Pyridin bereitet.

1. 0,1204 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 32,2 Ccm. N bei 768 Mm. und 13°; entsprechend 0,03846 Grm. N.

2. 0,0913 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 24 Ccm. N bei 768 Mm. und 17°; entsprechend 0,02815 Grm. N.

3. 0,5329 Grm. gaben, in wässriger Lösung mit H_2S gefällt, 0,2272 Grm. CdS; entsprechend 0,1767 Grm. Cd.

	Berechnet für $(C_5H_5N)_2N_6Cd$:		Gefunden:		
			1.	2.	3.
N_6	112	31,64 N	31,95 N	30,83 % N	—
Cd	112	31,64 Cd	—	—	33,17 % Cd.

Pyridincadmiumazid bildet farblose, grobkörnige Krystalle, welche sich beim Liegen an der Luft rasch gelblich färben. Die Verbindung ist explosiv.

Stickstoffkupfer CuN_6.

Verbindungen des Kupfers mit Stickstoffwasserstoffsäure können auf zwei Arten erhalten werden:

1. Durch Fällen einer Kupfersulfatlösung mit Stickstoffnatriumlösung, oder

2. Durch Behandeln von metallischem Kupfer mit wässriger Stickstoffwasserstoffsäure.

In beiden Fällen erhält man braun-gelbe, krystallinische Salze, welche in Wasser schwer löslich sind. Das Einwirkungsprodukt von Kupfervitriol auf Stickstoffnatrium bezitzt unzweifelhaft die Zusammensetzung CuN_6. Ob das Einwirkungsprodukt von Stickstoffwasserstoff auf metallisches Kupfer damit identisch ist, ist noch nicht sicher nachgewiesen. Nach Analogie der Einwirkung von Salzsäure auf Kupfer sollte in letztem Falle das Cuproazid CuN_3 sich bilden. Da aber die Farbe und das krystallinische Aussehen beider Körper vollkommen übereinstimmen, entsteht durch Einwirkung von Stickstoffwasserstoff auf metallisches Kupfer wahrscheinlich ebenfalls die Cupriverbindung CuN_6. Cupriazid ist eines der gefährlichst zu handhabenden Salze des Stickstoffwasserstoffs! Dasselbe konnte, da es schon in feuchtem Zustande explosiv ist, nicht vollkommen wasserfrei bereitet werden. Das bei der Analyse gefundene Verhältniss von Stickstoff zu Kupfer ergiebt aber unzweifelhaft, dass hier das Azid des Kupferoxyds vorliegt.

Versetzt man die berechnete Menge von Kupfevitriol mit Stickstoffnatrium in mässig verdünnter wässriger Lösung, so fällt sofort die Verbindung als tiefrothbrauner Niederschlag aus (charakterische Reaction auf lösliche Stickstoffmetalle und Cuprisalze.) Derselbe wurde abgesaugt, mit Eiswasser ausgewaschen, auf Filtrirpapier vertheilt und im Exsiccator getrocknet. Beim Ablösen der getrockneten Substanz vom Papier traten oft Explosionen mit beispielloser Heftigkeit ein. Die analysirte Substanz enthielt einmal nahezu ein halbes, einmal nahezu ein ganzes Molekül Wasser, immer aber wurde das Verhältniss des Gehaltes von Metall zu Stickstoff wie 1:6, nicht wie 1:3 gefunden.

0,5879 Grm. gaben nach der Destillation mit H_2SO_4 0,31949 Grm. N_3H; entsprechend 74,3 Ccm. $^1/_{10}$-N. KOH, oder 0,3121 Grm. N, und 0,2982 Grm. CuO; entsprechend 0,2380 Grm. Cu.

	Berechnet für $CuN_6 + {}^1/_2H_2O$:		Gefunden:
N_6	84	53,74 N	53,08 % N
Cu	63	40,50 Cu	40,45 „ Cu.

0,4166 Grm. gaben nach der Destillation mit H_2SO_4 0,2103 Grm. N_3H; entsprechend 48,9 Ccm. $^1/_{10}$-N. KOH; oder 0,2054 Grm. N; und 0,2060 Grm. CuO; entsprechend 0,1644 Grm. Cu.

Berechnet für N_6Cu+H_2O:			Gefunden:
N_6	84	50,82 N	49,30 % N
Cu	63	38,29 Cu	39,43 „ Cu.

Cupriazid krystallisirt in braunen, drusenförmig angeordneten, schön ausgebildeten, anisotropen Säulen, welche das Licht mit gelber Farbe durchlassen. Die Substanz ist in reinem Wasser in der Kälte wenig mit grünlich-gelber Farbe löslich. Durch Kochen mit Wasser wird das Salz langsam unter Stickstoffwasserstoff-Entwicklung zersetzt. Es hinterbleibt nach langem Kochen Kupferoxyd. Verdunstet man die durch Behandeln von Stickstoffkupfer mit Wasser in der Kälte erhaltene Lösung im Exsiccator über Schwefelsäure, so erhält man die ursprüngliche braune Verbindung nicht wieder zurück, sondern einen grünlichen, krystallischen Rückstand, welcher ebenfalls noch explosiv ist. Dieser Körper wurde noch nicht näher untersucht.

1 Grm. reines, mit Zink gefälltes Kupferpulver wurde mit 35 Ccm. einer 3,87procentigen Stickstoffwasserstoffsäure (Ueberschuss) in einem Kölbchen mit Gasentbindungsrohr stehen gelassen. Unter allmählicher Gasentwicklung (Wasserstoff?) färbte sich die Flüssigkeit tiefgelb, während sich das Kupferpulver mit braunen Kryställchen bedeckte und sich allmählich zum grössten Theil in diese Krystalle umwandelte. Nach mehrmonatlichem Stehen wurde die Flüssigkeit abgegossen, der Rückstand einige Mal mit kaltem Wasser dekantirt, wobei sich das letztere schwach grünblau färbte, und unter Wasser aufbewahrt. Der krystallinische Körper enthielt noch etwas unverändertes metallisches Kupfer. Er war noch in feuchtem Zustande äusserst explosiv.

Bringt man in Kupferhütchen, wie solche zur Zündhütchenfabrikation verwendet werden, einen Tropfen concentrirte, wässrige Stickstoffwasserstoffsäure, lässt einige Tage stehen, wäscht mit Wasser und trocknet, so explodirten dieselben durch Schlag äusserst heftig. Im Innern enthalten diese Zündhütchen nur einen ganz minimalen Belag von Stickstoffkupfer!

Stickstoffkupfer explodirt durch Reiben, Stoss, Schlag oder Erhitzen unter beispiellos heftiger Detonation.

5. Azide des Aluminiums, Chroms und Eisens.

Aluminium und Stickstoffwasserstoff.

Aluminium wird von verdünnter Stickstoffwasserstoffsäure nur äusserst träge, selbst beim Erwärmen, angegriffen. Dieser Erscheinung entsprechend zeigte sich, dass frischgefälltes Aluminiumhydroxyd in überschüssiger Stickstoffwasserstoffsäure kaum löslich ist. Schwefelsaure Thonerde wird durch Stickstoffnatrium gefällt! Diese Fällung besteht aus reinem Thonerdehydrat, wie folgender Versuch beweist. Eine kalte, wässrige Auflösung von Ammoniumalaun wurde mit wässriger Stickstoffnatriumlösung versetzt, bis keine Ausscheidung mehr eintrat. Die Flüssigkeit entwickelt Massen von N_3H. Der Niederschlag wurde abfiltrirt und acht Mal mit Wasser ausgewaschen. Es löste sich in verdünnter Schwefelsäure leicht auf und gab beim Destilliren keine Spur von Stickstoffwasserstoff, enthielt also keine Aluminiumazidverbindung mehr. Beim Glühen des Niederschlags hinterblieb reine Thonerde. Das Filtrat, wie die Waschwasser von dem Niederschlag gaben beim Kochen keine Trübung, ein Zeichen dafür, dass auch in dieser Flüssigkeit keine zersetzbaren Azide des Aluminiums enthalten waren. Thonerdehydrat wird daher durch lösliche Stickstoffmetalle aus neutralen Salzlösungen ausgefällt.

Chrom und Stickstoffwasserstoff.

Ganz anders verhalten sich die Chromiverbindungen gegenüber Stickstoffwasserstoff. Auf Zusatz von Stickstoffnatriumlösung zu Chromalaunlösung tritt keine Spur von Fällung ein. Die Lösung ist beim Kochen vollkommen beständig; sie entwickelt dabei kaum Spuren von Stickstoffwasserstoff. Dementsprechend löst sich frisch gefälltes Chromhydroxyd in Stickstoffwasserstoffsäure auf. Beim Eindunsten im Exsiccator über Schwefelsäure zur Trockene hinterblieb ein grünes Salz, welches aber, entsprechend dem Verhalten der Chromchloridverbindungen beim Eindampfen, nicht mehr das normale Chromiazid CrN_9 darstellte. Nach der Analyse ent-

hielt die Substanz auf 3 Atome Chrom nur 6 Atome Stickstoff, also 2 Azidgruppen.

0,0646 Grm gaben nach der Destillation mit H_2SO_4 0,01892 Grm. N_3H; entsprechend 4,4 Ccm. $^1/_{10}$-N. NaOH; oder 0,01848 Grm. N = 28,61 % N und 0,0440 Grm. Cr_2O_3; entsprechend 0,03046 Grm. Cr = 47,15 % Cr.

Das Azid des Chroms CrN_9 scheint demnach in wässriger Lösung selbst beim Kochen beständig zu sein und sich erst beim Eindampfen zur Trockene zu zersetzen.

Eisen und Stickstoffwasserstoff.

Sehr eigenthümlich ist das Verhalten des Eisens gegen Stickstoffwasserstoffsäure. Versetzt man Eisenammoniumsulfatlösung mit Stickstoffnatriumlösung unter Ausschluss von Luft, so bleibt die Flüssigkeit fast farblos und klar und setzt erst beim Kochen eine hellgelbe Eisenverbindung ab, welche in verdünnter Schwefelsäure fast unlöslich ist und keinen Stickstoffwasserstoff mehr beim Destilliren liefert. In der Mischung von Stickstoffnatrium und Eisenammoniumsulfat befindet sich daher zweifellos zunächst in der Kälte ein dem Eisenchlorür entsprechendes Eisenoxydulazid. Schüttelt man diese Lösung aber mit Luft, oder leitet Sauerstoff in dieselbe ein, so färbt sie sich sofort tief blutroth und scheidet schon in der Kälte beim Stehen nach kurzer Zeit einen Theil, beim Kochen alles Eisen aus. Metallisches Eisen löst sich in wässriger Stickstoffwasserstoffsäure unter lebhafter Wasserstoffentwicklung leicht auf. Die Flüssigkeit ist zunächst farblos, wird aber durch die Einwirkung der Luft von oben her in wenig Augenblicken tief blutroth und zersetzt sich dann beim Stehen partiell oder beim Kochen vollständig unter Abscheidung des Eisens. Eisenchloridlösung färbt sich mit Stickstoffnatriumlösung versetzt tiefroth (charakteristische Reaction auf Stickstoffwasserstoff und auf Eisenoxydsalze). Auch diese Lösung trübt sich beim Stehen bald unter Abscheidung von dunkelbraunen Eisenverbindungen. Durch Kochen der wässrigen Lösung fällt alles Eisen als Eisenhydroxyd aus. Die überstehende Flüssigkeit wird vollkommen entfärbt. Der braune, sorgfältig ausgewaschene Niederschlag löste sich leicht in verdünnter Schwefelsäure auf und gab beim Destilliren nur minimale Spuren von Stickstoffwasserstoff.

Das in der Kälte aus Ferriazidlösung ausgeschiedene Eisensalz enthält noch basische Eisenazide. Beim Destilliren des sehr gut ausgewaschenen Niederschlages mit verdünnter Schwefelsäure geht Stickstoffwasserstoff, wenn auch in nicht beträchtlichen Mengen, über.

Aus vorliegenden Versuchen ergiebt sich: Feroazid ist in wässriger Lösung in der Kälte beständiger, als Ferriazid. Dagegen ist es gegen Oxydationsmittel äusserst empfindlich. Schon beim Schütteln mit Luft geht es leicht und vollständig in die Ferriverbindung über. Die blutrote Lösung des Ferriazids in Wasser ist auch in der Kälte wenig haltbar. Beim Kochen der wässrigen Lösung zersetzen sich beide Azide vollständig unter Bildung von nahezu vollkommen stickstofffreien Eisenhydroxylverbindungen.

6. Stickstoffwasserstoff und Zinn.

Wenn man Stanniol mit 17 procent. Sticksoffwasserstoffsäure behandelt, so tritt Gasentwicklung ein. Das Metall wird an der Oberfläche schwarz; seine Lösung färbte sich gelblich (Eisenreaction). Gleichzeitig aber wird eine weisse Zinnverbindung ausgeschieden, welche in Wasser unlöslich und nicht explosiv ist. Eine wässrige Auflösung von Zinnchlorür wird von Stickstoffnatriumlösung gefällt. Die Flüssigkeit riecht stark nach Stickstoffwasserstoff. Das Filtrat giebt beim Kochen nur noch eine schwache Trübung, sodass die Fällung des Zinns eine nahezu vollständige ist. Der sorgfältig ausgewaschene Niederschlag löst sich in verdünnter Schwefelsäure und giebt beim Destilliren reichlich Stickstoffwasserstoff. Derselbe besteht daher wahrscheinlich aus einem Gemenge von basischen Zinnaziden mit Zinnhydroxyden. Zinn wird durch lösliche Stickstoffmetalle aus seinen Salzlösungen in der Kälte schon nahezu vollständig gefällt.

7. Azide des Nickels, Kobalts und Platins.

Basisches Stickstoffnickel $Ni\begin{matrix}OH\\N_3\end{matrix}$?

Versetzt man eine Auflösung von schwefelsaurem Nickeloxydul mit Stickstoffnatriumlösung, so bleibt die Flüssigkeit

noch nach Tagen vollkommen klar. Durch Kochen dieser Lösung fällt aber alsbald ein explosives basisches Salz aus. Nickelcarbonat löst sich in Stickstoffwasserstoffsäure unter Kohlensäureentwicklung mit grüner Farbe klar auf. Beim Eindunsten im Exsiccator erhält man ein grünes, krystallinisches Salz, welches in Wasser nicht löslich ist, wohl aber in wässriger Stickstoffwasserstoffsäure. Durch Hämmern explodirt es nicht, dagegen unter ziemlich heftiger Detonation beim Erhitzen auf der Metallplatte. Ebenso tritt beim Erhitzen in der Schmelzcapillare zwischen 247° und 271° heftige Explosion ein. Die verschiedenen Produkte enthielten 43,18 % bis 43,90 % N. Da die Verbindung NiN_3OH nur 35,62 % N enthält, scheint hier ein Gemisch von Normal-Nickelazid NiN_6 und entsprechenden basischen Salzen vorzuliegen.

Basischer Stickstoffkobalt, $Co\begin{matrix}N_3\\OH\end{matrix}$.

Kobaltoxydulsulfat und Stickstoffnatrium bilden beim Mischen der wässrigen Lösungen eine klare, hochrothe Flüssigkeit, welche beim Kochen unter Fortgang von Stickstoffwasserstoff ein basisches, unlösliches Salz ausscheidet. Die klare Lösung des Gemisches trübt sich übrigens schon nach kurzer Zeit beim Stehen. Durch Auflösen von Kobaltcarbonat in wässriger Stickstoffwasserstofflösung erhält man eine rothbraune Flüssigkeit, welche beim Eindunsten im Exsiccator sich sehr bald mit einer flimmernden Haut überzieht. Der beim weiteren Eindunsten entstehende Niederschlag hat eine violette Farbe. Diese Verbindung ist in Wasser nicht löslich, wohl aber in wässriger Stickstoffwasserstoffsäure; sie kann daher durch Umkrystallisiren aus Wasser nicht gereinigt werden. Die Analysen ergaben annähernder die Zusammensetzung eines basischen Salzes $Co\begin{matrix}N_3\\OH\end{matrix}$, als solche bei der entsprechenden Nickelverbindung gefunden wurde. Indessen wurde auch hier bei Abscheidung des Salzes durch freiwilliges Verdunsten der Stickstoffgehalt zu hoch gefunden, entsprechend einer Beimengung von Normalsalz CoN_6.

1. 0,2265 Grm. gaben nach der Destillation mit H_2SO_4 0,08686 Grm. N_3H; entsprechend 20,2 Ccm. $^1/_{10}$-N. KOH oder 0,08484 Grm. N.

2. 0,4498 Grm. gaben nach der Destillation mit H_2SO_4 0,1728 Grm. N_3H, entsprechend 40,2 Ccm. $^1/_{10}$-N. KOH; oder 0,1688 Grm. N und 0,2223 Grm. Co.

	Berechnet für $CoN_3.OH$:		Gefunden: 1.	2.
N_3	42	35,38 N	37,46 N	37,53 % N
Co	59,7	50,30 Co	—	49,42 „ Co.

8. Doppelsalze des Stickstoffnickels und Stickstoffkobalts.

Stickstoffkobaltkalium, $CoN_6.KN_3$.

Die durch Auflösen von Kobaltcarbonat in wässriger Stickstoffwasserstoffsäure frisch bereitete, möglichst concentrirte Lösung von Stickstoffkobalt wird mit der berechneten Menge von (1 Molekül) Stickstoffkalium versetzt. Es fällt sofort ein hellblaues, krystallinisches Salz aus, welches abgesaugt, mit einigen Tropfen Eiswasser ausgewaschen und im Exsiccator getrocknet wird.

1. 0,4169 Grm. gaben nach der Destillation mit H_2SO_4 0,2404 Grm. N_3H; entsprechend 55,9 Ccm. $^1/_{10}$-N. KOH; oder 0,2348 Grm. N.

2. 0,5950 Grm. gaben nach der Destillation mit H_2SO_4 0,3423 Grm. N_3H; entsprechend 79,6 Ccm. $^1/_{10}$-N. KOH; oder 0,3343 Grm. N und 0,1606 Grm. Co.

3. 0,6325 Grm. gaben nach der Destillation mit H_2SO_4 0,3638 Grm. N_3H; entsprechend 84,6 Ccm. $^1/_{10}$-N. KOH; oder 0,3553 Grm. N und 0,1710 Grm. Co.

	Berechnet für $CoN_6.N_3K$:		Gefunden: 1.	2.	3.
N_9	126	56,08 N	56,32 N	56,19 N	56,18 % N
Co	59,7	26,57 Co	—	26,99 Co	27,03 „ Co.

Stickstoffkobaltkalium krystallisirt wasserfrei in schönen, seideglänzenden, hellblauen Nadeln. Es löst sich in Wasser mit hellrosarother Farbe ziemlich leicht auf. Die wässrige Lösung zersetzt sich beim Kochen, wie schon beim Stehen an der Luft, indem Stickstoffwasserstoff entweicht und das beschriebene basische Stickstoffkobalt CoN_3OH sich ausscheidet. In trockenem Zustande ist das Doppelsalz haltbar. Das durch

Kochen der wässrigen Lösung des Doppelsalzes erhaltene basische Stickstoffkobalt wurde abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet und analysirt. Es zeigte sehr annähernd die Zusammensetzung CoN_3OH.

0,1277 Grm. gaben nach der Destillation mit H_2SO_4, 0,04558 Grm. N_3H; entsprechend 10,6 Ccm. $^1/_{10}$-N. KOH; oder 0,04452 Grm. N und 0,0648 Grm. Co.

	Berechnet für $CoOHN_3$:		Gefunden:
N_3	42,0	35,38 N	34,86 % N
Co	59,7	50,30 Co	50,74 „ Co.

Stickstoffkobaltkalium explodirt durch Schlag, Stoss oder Erhitzen mit äusserster Heftigkeit. Beim Erhitzen in der Schmelzkapillare trat bei 225° Explosion ein, wobei der ganze Apparat in kleine Stücke zerschmettert wurde.

Stickstoffkobaltammonium, $CoN_6 . N_4H_4$.

Dieses Salz fällt wie das vorige aus einer concentrirten Auflösung von Kobaltcarbonat in Stickstoffwasserstoffsäure auf Zusatz der berechneten Menge Stickstoffammonium aus.

0,4651 Grm. gaben nach der Destillation mit H_2SO_4 0,2933 Grm. N_3H; entsprechend 68,2 Ccm. $^1/_{10}$-N. KOH, oder 0,2864 Grm. N.

	Berechnet für $CoN_6 . N_4H_4$:		Gefunden:
N_9	126	61,85 N	61,58 % N.

Auch dieses Salz ist also wasserfrei. Stickstoffkobaltammonium bildet ein hellblaues, krystallinisches Salz, das in Wasser ziemlich leicht löslich ist und beim Erhitzen äusserst heftig explodirt.

Stickstoffnickelkalium, $NiN_6 . N_3K$?

Versetzt man die concentrirte Auflösung von Nickelcarbonat in Stickstoffwasserstoffsäure mit Stickstoffkalium, so scheidet sich ein hellgrünes, krystallinisches, explosives, in Wasser lösliches Salz aus. Auch dieser Körper ist nach seinen Eigenschaften jedenfalls ein Doppelsalz des Nickelazidstickstoffkaliums, wie das Kobaltkaliumazid. Diese Verbindung wurde noch nicht näher untersucht.

Aus diesen Beobachtungen über Azide des Nickels und Kobalts geht hervor, dass Stickstoffnickel und Stickstoffkobalt von der normalen Zusammensetzung $R''N_6$ in wässriger Lösung als solche, in festem Zustande dagegen nur in Gestalt von Doppelsalzen existenzfähig sind. Die wässrige Lösung des Kobaltazids ist unbeständiger als die des Nickelazids. Aus den wässrigen Lösungen entstehen beim freiwilligen Verdunsten Gemische von basischem Azid $R''N_3OH$ und normalem Azid $R''N_6$. Beim Kochen der wässrigen Lösung fällt das basische Azid $R''N_3OH$ fast rein aus.

Die Azid-Doppelsalze des Nickels und Kobalts von der allgemeinen Formel $R''N_6 . R'N_3$ entsprechen in ihrer Zusammensetzung den Chlorverbindungen des Nickels und Kobalts von der Zusammensetzung $R''Cl_2 . R'Cl + 6H_2O$. Doch sind dieselben, wie alle Stickstoffmetalle, wasserfrei.

9. Doppelsalze von Platin- und Goldaziden.

1. Zunächst wurde versucht, ein Doppelsalz von der Zusammensetzung $PtCl_4 . 2N_3K$, analog dem Kaliumplatinchlorid $PtCl_4 . 2ClK$, darzustellen. Mischt man die concentrirten, wässrigen Lösungen der beiden Substanzen in der berechneten Menge zusammen, so tritt freier Stickstoffwasserstoff auf. Die rothe Flüssigkeit hinterlässt beim Eintrocknen einen braunrothen Rückstand, welcher meistens von selbst mit furchtbarer Detonation explodirt. Da Stickstoffkalium erst im trockenen Zustande über 350° explosive Eigenschaften besitzt, stellt diese Substanz also zweifellos eine Platinazidverbindung dar. Die Lösung dieses Körpers in Wasser explodirt beim Berühren mit einem glühenden Platindraht mit äusserster Heftigkeit.

2. Nach der Gleichung

$$PtCl_4 . 2HCl + 8N_3K = Pt(N_3)_4 . 2N_3K + 2N_3H + 6KCl$$

sollte durch Einwirkung von 8 Mol. Stickstoffkalium auf 1 Mol. Platinchlorwasserstoffsäure das Kaliumsalz der Platinstickstoffwasserstoffsäure $PtN_{18}K_2$ sich bilden. Beim

Mischen der concentrirten Lösungen fiel nicht, wie erwartet wurde, ein unlöslicher Niederschlag aus. Die Flüssigkeit blieb Tage lang klar, färbte sich beim Eindunsten tiefdunkelbraunroth und hinterliess einen braunrothen Rückstand, welcher beim Eintrocknen meistens freiwillig mit beispielloser Heftigkeit explodirte. Kleine Partikelchen bohrten bei der Explosion mehrere Millimeter tiefe Löcher in eine Steinplatte. Die wässrige Lösung des Körpers explodirt zuweilen ebenfalls spontan, ehe die Salzausscheidung beginnt. Auch beim Zusammengiessen von Platinchlorid mit Stickstoffammonium entsteht kein unlöslicher Niederschlag, sondern ebenfalls eine Lösung, welche beim Eindunsten einen explosiven Rückstand hinterlässt. Nach der Explosion bleibt staubförmiges Platin zurück. Bemerkenswert ist, dass beim Zusammenbringen von Platinchlorid mit Stickstoffammonium stets etwas Gasentwicklung erfolgt.

Auf Grund der so eminent hervortretenden explosiven Eigenschaften dieser Substanzen darf man wohl den Schluss ziehen, dass Stickstoffwasserstoff auch mit Platin Verbindungen eingeht, oder, was dasselbe heisst, dass Umsetzung zwischen Stickstoffalkalien und Platinchlorwasserstoffsäure zu Platinstickstoffwasserstoffsalzen und Halogenmetallen stattfindet. Kaliumplatinazid, ebenso Ammoniumplatinazid sind aber jedenfalls nicht schwer lösliche Verbindungen, wie die entsprechenden Salze der Platinchlorwasserstoffsäure.

Versetzt man eine Goldchloridlösung mit Stickstoffnatrium, so färbt sich dieselbe dunkler und hinterlässt beim Verdunsten neben Spuren von metallischem Gold eine in langen, orangefarbenen Nadeln krystallisirende Verbindung. Der Gefährlichkeit halber wurden die Krystalle mit einigen Tropfen Wasser leicht wieder aufgenommen. Ein Tropfen dieser Flüssigkeit explodirt beim Erhitzen auf der Metallplatte mit beispielloser Heftigkeit. Es entsteht also auch hier durch die Einwirkung des wenig explosiven Stickstoffkaliums auf Goldchlorid unter Umsetzung ein äusserst explosives Azid des Goldes neben Chlorkalium.

Allgemeine Betrachtungen über die Stickstoffmetalle und deren Beziehungen zu den Halogenmetallen.

A) In den Familien der Stickstoffalkali- und Stickstoffalkalierdmetalle.

1. Krystallographisches.

Die Gruppe der Alkalimetalle zerfällt krystallographisch in 2 Untergruppen. Die Azide des Kaliums, Rubidiums und Thalliums bilden eine isomorphe Gruppe, wie aus folgenden Verhältnissen hervorgeht:

N_3K hat $a : c = 1 : 0{,}5810$
N_3Rb „ $a : c = 1 : 0{,}5785$
N_3Tl „ $a : c = 1 : 0{,}5881$

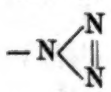
} mit starker Doppelbrechung von negativem Charakter bei tetragonalem Krystallsystem.

Natriumazid krystallisirt sicher — vielleicht auch Lithiumazid — im hexagonalen, Stickstoffcalcium, -strontium und -baryum (für Stickstoffstrontium ist der Beweis allerdings noch nicht erbracht) krystallisiren aber im rhombischen System. Ob die Azide des Calciums, Strontiums und Baryums eine isomorphe Gruppe bilden, ist noch nicht unumstösslich nachgewiesen. Für Baryum und Calcium ist die Annahme wahrscheinlich, wie aus folgenden Verhältniszahlen deutlich hervorgeht:

N_6Ba rhombisch $a : b : c = 0{,}3425 : 1 : 0{,}8461$,
N_6Ca „ $a : b : c = 0{,}3207 : 1 : 0{,}8815$.

„Auch das optische Verhalten deutet bei diesen beiden Salzen auf Isomorphie".

Sämmtliche Stickstoffmetalle der Alkali- und Erdalkali-Gruppe zeichnen sich durch ungewöhnlich hohe Doppelbrechung aus. Vielleicht hängt diese Erscheinung mit den Spannungsverhältnissen zusammen, welche in dem Stickstoffring



vorhanden sind. Wäre es nicht auch denkbar, dass dieselbe hohe Spannung in den Aziden der Alkalimetall-Gruppe verhindert, dass diese Salze wie so viele Halogenalkalimetalle im regulären System erscheinen, obwohl die Aehnlichkeit zwischen diesen beiden Körperklassen sonst eine unverkennbare ist?

2. Löslichkeit der stickstoffwasserstoffsauren Salze der Alkali- und Erdalkaligruppe.

In 100 Theilen Wasser von 16° lösen sich auf[1]):

	Fl	Cl	N_3	Br	J
Na	4	36	41	86	174,5
K	—	33,5	49	62,5	141
Rb	—	97	107	105	150
Cs	—	176	307	—	—
NH_4	—	35	—	72	—
Tl	80	0,36	0,300	—	0,006

	Fl	N_3	Cl	Br	J
Ba	etwas löslich	17	34	102	202
Ca	0,04	46	68	141	202
Sr	sehr wenig lösl.	46,5	51,5	97	176
Li	0,77	66	77	168	162

Aus dieser Tabelle gehen folgende sehr bemerkenswerthe Regelmässigkeiten hervor: Die Löslichkeit der Azide von Natrium, Kalium, Rubidium und Cäsium steigt wie die der Halogenverbindungen derselben Metalle vom Natrium bis zum Cäsium. Die Löslichkeit der 4 Stickstoffmetalle selbst steht zwischen derjenigen der Chlor- und Brommetalle.

Das Radical $(N_3)'$ ist daher auf Grund der Löslichkeit seiner Verbindungen mit Natrium, Kalium, Rubidium und Cäsium in der Reihe der Halogene Fluor, Chlor, Brom und Jod zwischen Chlor und Brom einzuschalten, entsprechend dem Atomgewicht der $(N_3)'$-Gruppe $3 \times 14 = 42$. Beim Thallium steht das Azid in Bezug auf seine Löslichkeit ebenfalls zwischen derjenigen der Chlor- und Brom-, resp. Jod-Verbindung, aber die Löslichkeit seiner Halogen-Verbindungen und seines Azids steigt hier vom Jod zum Brom zum $(N_3)'$ zum Chlor zum Fluor, also gerade umgekehrt, wie bei den Elementen Natrium, Kalium, Rubidium, Cäsium. Lithiumazid gehört dagegen in

[1]) Vergl. Tabellen von Landolt u. Börnstein, 1894. Graham-Otto, Lehrbuch der anorgan. Chemie.

Bezug auf seine Löslichkeit in die Gruppe der Erdalkalien. In letzterer steigt die Löslichkeit der Azide vom Baryum zum Strontium zum Calcium, ganz wie dies bei den entsprechenden Metallverbindungen des Chlors der Fall ist. Und zwar sind die Azide in dieser Gruppe in der Reihe der Halogene zwischen Fluor und Chlor einzuordnen, so dass die Reihenfolge lautet: Fluor, $(N_3)'$, Chlor, Brom, Jod.

Chlornatrium und Stickstoffnatrium zeigen sehr ähnliche Löslichkeits-Verhältnisse, ebenso Stickstoffrubidium und Chlorrubidium, Stickstofflithium und Chlorlithium, Stickstoffthallium und Chlorthallium.

Von diesen sämmtlichen Aziden ist nur Stickstofflithium in Alkohol beträchtlich löslich, genau wie dies beim Chlorlithium auch der Fall ist; dagegen ist Stickstoffcalcium in Alkohol nicht löslich, wie Chlorcalcium.

3. Explosionsverhältnisse bei den Aziden der Alkali- und Erdalkalimetalle.

Darstellung der Elemente der Alkali- und Alkalierdmetalle aus deren Aziden.

Durch vorsichtiges, anhaltendes Erhitzen in dünnen, an einer Seite geschlossenen Capillarröhren (wobei also sehr wenig Luftzutritt stattfindet) verlieren die Stickstoffmetalle ihren Stickstoff und lassen das betreffende Metall zurück. Man kann auf diesem Wege sehr gut kleine Mengen von Cäsium und Rubidium, oder Baryum, Strontium, Calcium darstellen. Es ist dies eine Eigenschaft der Azide, die bei keinen anderen Salzen der Alkali- und Erdalkalimetalle vorkommt. Kalium-, Rubidium-, Cäsium-, Lithium- und Thallium-Azid schmelzen vor der Zersetzung; Natrium-, Calcium-, Strontium- und Baryum-Azid nicht. Von sämmtlichen Aziden wird nur Stickstoffthallium durch Hämmern auf dem Ambos zur Explosion gebracht. Beim Erhitzen auf einer dünnen Metallplatte zersetzt sich nur Stickstofflithium unter heftiger Detonation, nachdem es vorher geschmolzen ist. Stickstoffkalium, Stickstoffrubidium, Stickstoffcäsium und Stickstoffthallium schmelzen dabei zwar

ebenfalls, aber unter Siedeerscheinung verflüchtigt sich der Stickstoff und das zurückbleibende Metall verdampft oder verbrennt an der Luft. Stickstoffbaryum, Stickstoffcalcium, Stickstoffstrontium und Stickstoffnatrium verpuffen ohne eigentliche Detonation unter Umherschleudern der brennenden Substanz.

4. Beständigkeit der Azide der Alkali- und Erdalkaligruppe.

Sämmtliche Azide dieser beiden Gruppen reagiren in wässriger Lösung deutlich alkalisch, aber die Lösungen der Alkalimetalle werden beim anhaltenden Kochen mit Wasser so gut wie gar nicht zersetzt. Bei den Erdalkalimetallen scheinen, wie aus der Untersuchung des Baryumsalzes hervorgeht, durch anhaltendes Erhitzen der Lösungen kleine Mengen von Stickstoffwasserstoff verloren zu gehen.

B) In den übrigen Familien der Elemente.

Die Beobachtungen, welche wir in diesen Familien gemacht haben, sind zwar noch lückenhafte zu nennen, dieselben lassen aber doch schon eine Reihe von interessanten Thatsachen erkennen.

Die Azide der Elemente der Gruppe des Magnesiums und der Erdmetalle zeigen besondere Neigung sich in wässriger Lösung mehr oder weniger vollständig zu zersetzen, oder sind, wie dies beim Aluminium der Fall ist, überhaupt nicht existenzfähig. Die Gruppe der zahlreichen Erdmetalle ist hier noch einer ganz besonderen Untersuchung bedürftig, einer Untersuchung, welche in umfangreicher Weise von uns in Angriff genommen ist. Jedenfalls werden die Eigenschaften der Azide dieser Gruppen der oft schwierig durchführbaren Trennung der zugehörigen Elemente in manchen Fällen zu gute kommen.

Beim Zink, Mangan, Kobalt und Nickel zeigt sich, dass die Zersetzung der normalen Azide dieser Metalle $R''N_6$ mit Vorliebe nur so weit geht, dass basische Azide von der Zusammensetzung $R''OHN_3$ entstehen.

Vergleicht man die in dem zweiten Theile unserer Untersuchungen beschriebenen Azide mit den entsprechenden Halogenverbindungen, namentlich mit den Chlormetallen, so zeigen sich neben viel Aehnlichkeiten mancherlei besondere Eigenschaften, welche den letzteren nicht zukommen. Das Azid des Magnesiums und des Berylliums, ebenso das des Zinns erleidet beim Kochen mit Wasser leicht vollständige Zersetzung; das Azid des Zinns scheint sogar in der Kälte kaum existenzfähig zu sein. Cadmiumazid ist dagegen wie Chlorcadmium beständig und zeigt die analogen Eigenschaften des letzteren Körpers in Bezug auf Doppelsalzbildung mit organischen Basen, z. B. mit Pyridin. Der bemerkenswertheste Unterschied zwischen Halogenmetallen und Metallaziden zeigt sich beim Kupfer, welches das schwerlösliche, braungefärbte Azid CuN_6 liefert. Auch bei der Behandlung von metallischem Kupfer mit Stickstoffwasserstoff scheint die Cupriverbindung, nicht das erwartete Cuproazid CuN_3 zu entstehen.

Eine deutliche Analogie zwischen Chlormetallen und Aziden finden wir wiederum bei den Doppelverbindungen des Nickels und Kobalts von der Formel $R''N_6 + KN_3$ oder $R''N_6 + NH_4N_3$ entsprechend $R''Cl_2 + KCl$ und $R''Cl_2 + NH_4Cl$. Aber diese Doppelazide sind wasserfrei, während die entsprechenden Halogenverbindungen 6 Mol. Wasser enthalten.

Bisher ist überhaupt kein wasserhaltiges Metallazid aufgefunden worden. Wir erinnern hier daran, dass auch diejenigen Stickstoffwasserstoffverbindungen, welchen das Diamid zu Grunde liegt, man vergleiche die Diammonsulfatdoppelverbindungen, im Gegensatz zu den entsprechenden Ammoniumverbindungen, ebenfalls mit Vorliebe wasserfrei krystallisiren.[1])

Zum Unterschied von den analogen Chlorverbindungen scheinen die äusserst explosiven Kalium- und Ammoniumsalze der Platinstickstoffwasserstoffsäure in Wasser löslich zu sein.

Die Untersuchungen über die Stickstoffmetalle, namentlich über das Verhalten der Erdmetallazide, werden fortgesetzt.

Abgeschlossen, Bonn, Februar 1898.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **50**, 311 ff.

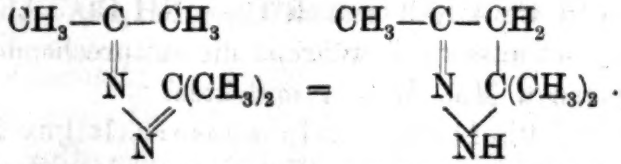
Mittheilungen aus dem chemischen Institute der Universität Kiel.

43. Die Umlagerung von Ketazinen und Aldazinen der Fettreihe in Pyrazolinderivate;

von

Th. Curtius und E. Zinkeisen.[1])

Vor einiger Zeit machten Curtius und Förster-ling[2]) die interessante Beobachtung, dass Dimethylketazin, $(CH_3)_2C:N.N:C(CH_3)_2$, beim Zusammenbringen mit Maleïnsäure nicht maleïnsaures Dimethylketazin, sondern glatt maleïnsaures-(3)-Methyl-(5)-Dimethylpyrazolin liefert. Diese Umlagerung vollzieht sich, indem ein Wasserstoffatom einer Methylgruppe des Ketazins an den Stickstoff wandert, mit diesem eine Imidogruppe bildend, und die doppelte Bindung zwischen diesem Stickstoffatom und dem benachbarten Kohlenstoffatom in eine einfache übergeht:



Dimethylketazin (Bisdimethylazimethylen) — (3)-Methyl-(5)-Dimethyl-pyrazolin.

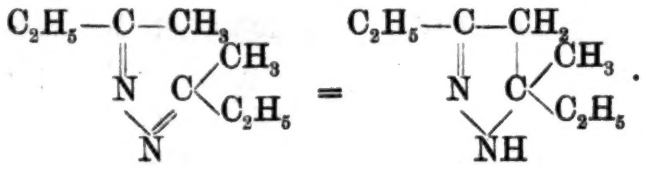
Es lag nun die Frage nahe, ob nur Dimethylketazin einer solchen Umlagerung in Pyrazolinderivat fähig sei, oder ob diese Eigenschaft allen homologen Ketazinen zukäme.

Während beim Dimethylketazin die Umlagerung nur in der oben angegebenen Weise vor sich gehen kann, sind beim Methyläthylketazin z. B. zunächst zwei Möglichkeiten in Betracht zu ziehen. Erstens kann, wie beim Dimethylketazin, eine Methylgruppe zur Ringschliessung verwendet werden:

---

[1]) Vergl. E. Zinkeisen: „Ueber die Umlagerung von Ketazinen und Aldazinen in Pyrazolinderivate". Dissertat., Kiel, 1896. Druck von Schmidt u. Klaunig.

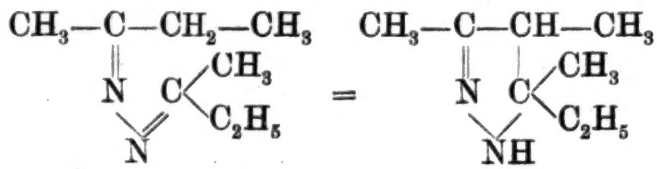
[2]) Ber. 27, 770.

1. 

Methyläthylketazin — (3)-Aethyl-(5)-Methyläthyl-pyrazolin.

Der hierbei entstehende Körper wäre als (3)-Aethyl-(5)-Methyläthylpyrazolin zu bezeichnen.

Zweitens kann die Umlagerung aber auch in der Weise erfolgen, dass die Methylengruppe des Aethyls den Ringschluss vermittelt:

2. 

Methyläthylketazin — (3,4)-Bismethyl-(5)-Methyläthyl-pyrazolin

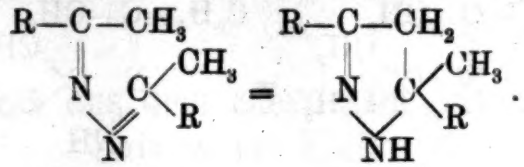
wobei ein (3,4)-Bis-Methyl-(5)-Methyläthylpyrazolin entstehen würde, also ein 4fach substituirtes Pyrazolinderivat.

Es wurde nun festgestellt, dass nur ganz bestimmte Ketazine einer Umwandlung fähig sind. Ausser dem Dimethylketazin vermögen auch Methyläthyl-, Methylpropyl- und Methylhexylketazin sich in Pyrazolinderivate umzulagern, während es auf keine Weise gelang, diese Umlagerung beim Diäthylpyrazolin herbeizuführen. Hierdurch ist der Beweis erbracht, dass die Ringschliessung nur nach der oben gegebenen Gleichung 1 erfolgt, da nach Gleichung 2 auch aus Diäthylketazin ein Pyrazolinderivat hätte entstehen müssen. Es lässt sich also die Regel aufstellen: dass allgemein zur Umlagerung in Pyrazolinderivate nur solche Ketazine befähigt sind, welche unter den Substituenten des Azimethylens $H_2C{:}N.N{:}CH_2$ [1]) mindestens eine Methylgruppe enthalten.

Demgemäss sind zur Umlagerung in Pyrazoline alle Ketazine von der allgemeinen Formel:

---

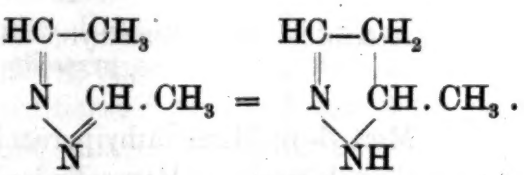
[1]) Dies. Journ. [2] 44, 96.



Ketazin Pyrazolin

in welcher R Methyl, Aethyl etc. bedeutet, geeignet.

Nach Feststellung dieser allgemeinen Regel für die Umlagerung der Ketazine war zu vermuthen, dass dieselbe auch dann Geltung haben werde, wenn R statt durch Methyl etc. durch Wasserstoff vertreten sein werde, mit anderen Worten, dass auch das noch unbekannte Dimethylaldazin $CH_3.CH:N.N:CH.CH_3$ zu einer solchen Umlagerung befähigt sein müsste. Aus ihm müsste demnach (5)-Methylpyrazolin, ein einfach substituirtes Pyrazolinderivat, hervorgehen:



Dimethylaldazin = (5)-Methylpyrazolin.
(Aethylidenazin)

Versuche, welche in letzterer Richtung angestellt wurden, haben denn auch zu dem erwarteten Resultat geführt.

Zu diesem Zwecke musste zunächst der Körper $CH_3.CH:N.N:CH.CH_3$, das Aethylidenazin, dargestellt werden. Derselbe entsteht unter den im experimentellen Theil angegebenen Bedingungen aus Acetaldehyd und Hydrazinhydrat nach der Gleichung:

$$2\,CH_3.CHO + N_2H_4 = CH_3.CH:N.N:CH.CH_3 + 2\,H_2O$$

und ist das Analogon zum Benzalazin $C_6H_5.CH:N.N:CH.C_6H_5$. Dieser Körper ist der einfachste Repräsentant der Aldazine der Fettreihe, während zahlreiche aromatische Aldazine bereits bekannt sind. Pulvermacher[1]) hat versucht, das Azimethylen selbst, $CH_2:N.N:CH_2$, das Formalazin, aus

[1]) Ber. 26, 2360.

Formaldehyd und Hydrazin zu bereiten, dabei aber nur ein zweifellos Polymeres desselben, als festen, farblosen Körper erhalten. Bei der Einwirkung von Acetaldehyd auf Hydrazinhydrat verläuft dagegen die Reaction ganz normal.

Aethylidenazin bildet eine unzersetzt siedende Flüssigkeit von ähnlichem Geruch wie die gut bekannten Ketazine der Fettreihe, denen es überhaupt in allen seinen Eigenschaften sehr ähnlich ist. Durch Säuren wird es ebenfalls überaus leicht wieder in seine Komponenten aufgelöst.

Ein Zerfall des Aethylidenazins in Stickstoff und ein Butylen nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Aethylidenazin}}{CH_3.CH:N.N:CH.CH_3} = \underset{\text{Butylen}}{CH_3.CH:CH.CH_3} + N_2$$

wie Benzalazin bei anhaltendem Sieden in Stickstoff und Stilben zerfällt:

$$C_6H_5.CH:N.N:CH.C_6H_5 = C_6H_5.CH:CH.C_6H_5 + N_2,$$

findet nicht statt. Allerdings wird beim Durchleiten durch ein erhitztes Verbrennungsrohr der Stickstoff fast quantitativ abgespalten, ohne dass jedoch ein Körper von den Eigenschaften eines Butylens nachgewiesen werden konnte.

Durch Maleïnsäure wird Aethylidenazin unter starker Wärmeentwicklung in maleïnsaures (5)-Methylpyrazolin umgelagert, dessen Base sehr wahrscheinlich mit dem von v. Rothenburg[1]) aus Crotonaldehyd und Hydrazinhydrat dargestellten (5)-Methylpyrazolin identisch ist. Scheidet man jedoch die Base durch Zusatz von Alkali zur Auflösung ihres maleïnsauren Salzes ab, so erhält man neben wenig von dem gesuchten flüssigen (5)-Methylpyrazolin $C_4H_8N_2$ sehr viel von einer krystallisirten festen Base $C_{16}H_{26}N_6$, deren chemische Eigenschaften denen des Methylpyrazolins sehr ähnlich sind, deren Konstitution aber noch nicht mit Sicherheit festgestellt werden konnte.

(5)-Methylpyrazolin und die (3, 5, 5)-substituirten Pyrazoline sind farblose Flüssigkeiten, die nur unter stark vermindertem

---

[1]) Dies. Journ. [2] 52, 52.

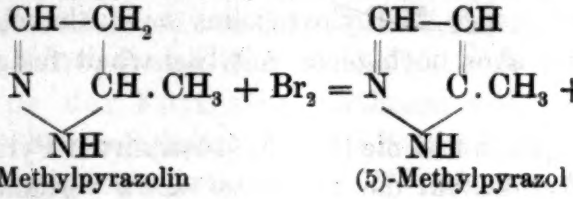
Luftdruck unzersetzt sieden und sich an der Luft nach längerer Zeit unter Dunkelfärbung zersetzen. Am unbeständigsten ist das (3)-Aethyl-(5)-methyläthylpyrazolin, welches sich ziemlich rasch unter Stickstoffentwicklung zersetzt, wobei ein Körper $C_8H_{14}O$ entsteht, welcher wahrscheinlich als ein Homologes des Mesityloxyds von der Formel

$$C_2H_5 . CO . CH : C\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}$$

aufzufassen ist.

Die physikalischen Eigenschaften dieser Pyrazolinderivate stehen in regelmässiger Abhängigkeit von den Molekulargewichten: die Siedepunkte nehmen mit zunehmendem Molekulargewicht zu, ebenso die Brechungsexponenten, während die spezifischen Gewichte abnehmen. Im Gegensatz zu den Aldazinen und Ketazinen sind die entsprechenden Umlagerungsprodukte, die Pyrazolinderivate gegen Säuren beständig, auch beim Kochen damit wird kein Hydrazinsalz abgespalten. Gegen Oxydationsmittel dagegen sind sie naturgemäss sehr empfindlich: Kaliumpermanganat oxydirt sofort unter Stickstoffabspaltung und vollständiger Zerstörung des Kerns. Die sog. Knorr'sche Pyrazolinreaction[1]) (Färbung durch Oxydationsmittel in verdünnten Lösungen) zeigen sie nicht, ein weiterer Beweis, dass diese Reaction nur für Pyrazoline gilt, deren Imidwasserstoff durch Phenyl ersetzt ist. Im sonstigen chemischen Verhalten schliesst sich nur das (5)-Methylpyrazolin dem Pyrazolin[2]) selbst enger an. Es bildet wie dieses mit Diazobenzolsalzen einen rothen Azokörper, wird durch salpetrige Säure gelb gefärbt und färbt in salzsaurer Lösung Holzstoff intensiv gelb, Eigenschaften, welche die (3, 5, 5)-substituirten Pyrazoline in keiner Weise zeigen.

Ein weiterer Unterschied tritt im Verhalten gegen Brom zu Tage. Das (5)-Methylpyrazolin scheint analog dem Pyrazolin zu (5)-Methylpyrazol oxydirt zu werden nach der Gleichung:

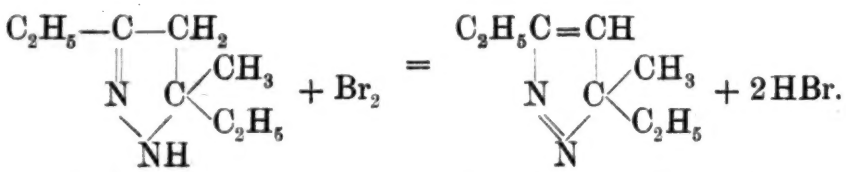


(5)-Methylpyrazolin (5)-Methylpyrazol

[1]) Ber. **26**, 100.

[2]) Dies. Journ. [2] **50**, 531 ff.

während aus den (3,5,5)-trisubstituirten Pyrazolinen keine Pyrazolderivate erhalten werden konnten. Es lässt sich dieses Verhalten der trisubstituirten Pyrazoline leicht dadurch erklären, dass eine vollständige Verschiebung der Bindungsverhältnisse unter Fortnahme des Imidwasserstoffs, also ein ziemlich gewaltsamer Eingriff stattfinden müsste, wenn dieselben überhaupt durch Brom in Derivate eines um 2 Wasserstoffatome ärmeren Ringes übergeführt werden sollen. Dieser Ring wäre aber nicht der des eigentlichen, sondern eines umgelagerten Pyrazols:



(3)-Aethyl-(5)-Methyläthylpyrazolin Hypothetisches Pyrazolderivat.

Experimentelles.

Darstellung der Ketazine.

Das Verfahren von Curtius und Thun [1]) wendet man zweckmässig in folgender, etwas abgeänderter Form an:

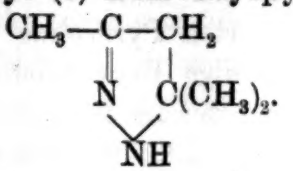
1 Mol. gepulvertes Hydrazinsulfat wird in einem Kolben am Rückflusskühler mit 2 Mol. des Ketons übergossen und allmählich unter Umschütteln mit etwas mehr als 2 Mol. einer etwa 20procent. Natronlauge versetzt, bis der Kolbeninhalt eben alkalisch reagirt. Das entstandene Ketazin zieht man mit Aether aus, trocknet und destillirt. Man vermeidet so, bei gleich guter Ausbeute, die zeitraubende Darstellung des Hydrazinhydrates.

Nicht verwendbar ist diese Methode zur Darstellung des Aethylidenazins, da in Folge der Empfindlichkeit des Acetaldehyds Nebenreactionen in beträchtlichem Maasse eintreten.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **44**, 161 ff.

(3)-Methyl-(5)-Dimethylpyrazolin,



Dieses Trimethylpyrazolin wurde nach den Angaben von Curtius und Försterling[1]) durch Umlagerung von Dimethylketazin mittelst Maleïnsäure dargestellt. Zu den bereits bekannten Eigenschaften[2]) ist im Folgenden noch einiges hinzuzufügen:

Trimethylpyrazolin siedet unter 14 Mm. Druck bei 57°—59° und hat — nach Westphal — das spec. Gew. 0,903 bei 18°, 0,907 bei 10°.

Das Molekulargewicht wurde nach der Hofmann'schen Methode im Anilindampf bestimmt:

1. 0,0163 Grm. gaben bei der Temperatur des Anilindampfes (182°) und unter einem Druck von 149 Mm. (auf 0° reducirt) ein Volumen von 29,69 Ccm.

2. 0,0382 Grm. gaben, bei 182° und 139,4 Mm. Druck (auf 0° reducirt), ein Volumen von 72,95 Ccm.

	Berechnet:	Gefunden:	
		1.	2.
M	112	104,2	106,3.

Die Bestimmung des Brechungsexponenten mittelst des Refractometers von Pulfrich ergab bei einer Temperatur von 10° $n_D = 1{,}46149$, woraus sich das spec. Brechungsvermögen nach der Formel $R = \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$ zu 0,3028 und das molekulare Brechungsvermögen zu 33,91 ergiebt.

Oxydation des (3)-Methyl-(5)-Dimethylpyrazolins.

4 Grm. Trimethylpyrazolin wurden in 300 Ccm. Wasser gelöst und allmählich mit einer ca. 2procent. Kaliumpermanganatlösung versetzt. Zunächst tritt schon in der Kälte rasche Entfärbung unter Stickstoffentwicklung ein, schliesslich wurde

[1]) Ber. 27, 771.

[2]) Vergl. dies. Journ. [2] 50, 546 ff.

die Oxydation auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Zur vollständigen Oxydation wurden nicht ganz 23 Grm. Kaliumpermanganat verbraucht, entsprechend 6 Atomen Sauerstoff auf 1 Mol. Trimethylpyrazolin.

Nach Beendigung der Oxydation wurde vom Braunstein abfiltrirt und eingedampft. Beim Versetzen mit Schwefelsäure entwickelt sich Kohlensäure und Geruch nach Brenztraubensäure trat auf. Aus der angesäuerten Lösung liess sich in der That durch Phenylhydrazin ein in feinen, glänzenden Blättchen ausfallender Körper abscheiden, der nach dem Umkrystallisiren aus Wasser den Schmelzp. 192° des Phenylhydrazons der Brenztraubensäure zeigte.

Bekanntlich liefert auch (3)-Methylpyrazolon[1]) bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Brenztraubensäure, Kohlensäure und Stickstoff.

Verhalten des (3)-Methyl-(5)-Dimethylpyrazolins gegen Brom.

5 Grm. Trimethylpyrazolin werden in 30 Ccm. Chloroform gelöst und aus einem Tropftrichter allmählich mit einer Lösung von 7,2 Grm. Brom in 30 Ccm. Chloroform versetzt. Es tritt Entfärbung der Flüssigkeit ein. Nach dem Verdunsten des Chloroforms bleibt ein rothgelbes Oel zurück, welches nach ein- bis zweitägigem Stehenlassen im Exsiccator bisweilen von selbst, meist jedoch erst beim Berühren mit einem scharfkantigen Glasstab unter Entwicklung von Bromwasserstoff zu einem Krystallbrei erstarrt. Letzterer wird auf einem Thonteller abgepresst, mit wenig Chloroform gewaschen und schliesslich aus Chloroform umkrystallisirt.

Die Vermuthung, dass der Körper ein bromwasserstoffsaures Trimethylpyrazol sei, wurde dadurch widerlegt, dass durch Natronlauge ein Oel abgeschieden wurde, welches durch den Siedepunkt (58°—59° bei 14 Mm.), sowie durch Darstellung des Pikrats vom Schmelzpunkt 138° als Trimethylpyrazolin identificirt wurde. Die erhaltene Substanz ist also bromwasserstoffsaures Trimethylpyrazolin.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 52, 39.

1. 0,1535 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2160 Grm. CO_2 und 0,0956 Grm. H_2O; entsprechend 0,0589 Grm. C und 0,0106 Grm. H.

0,0773 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 9,98 Ccm. feuchten Stickstoff bei 13° und 770,5 Mm.; entsprechend 0,0117 Grm. N.

2. 0,1771 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2401 Grm. CO_2 und 0,1098 Grm. H_2O; entsprechend 0,0655 Grm. C und 0,0122 Grm. H.

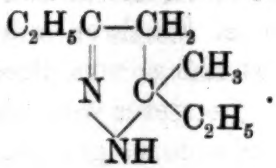
0,1484 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 19,35 Ccm. feuchten Stickstoff bei 20° und 761,2 Mm.; entsprechend 0,0222 Grm. N.

0,1160 Grm. gaben, mit $AgNO_3$ gefällt, 0,1136 Grm. AgBr; entsprechend 0,0484 Grm. Br.

	Berechnet für $C_6H_{12}N_2$, HBr:		Gefunden: 1.	2.
C_6	72	37,31 C	38,36 C	36,98 % C
H_{13}	13	6,73 H	6,90 H	6,89 „ H
N_2	28	14,51 N	15,11 N	14,94 „ N
Br	80	41,45 Br	—	41,68 „ Br
M	193	100,00	—	100,49 % .

Bromwasserstoffsaures (3)-Methyl-(5)-Dimethylpyrazolin krystallisirt in farblosen, tafelförmigen Krystallen, welche bei 171° schmelzen und über 200° unter theilweiser Zersetzung sublimiren. Es ist sehr leicht löslich in Wasser und kohol, leicht in Chloroform, Benzol, Ligroïn, Eisessig und Aceton, unlöslich in Aether.

(3)-Aethyl-(5)-Methyläthylpyrazolin,



Bringt man äquimolekulare Mengen Methyläthylketazin und Maleïnsäure zusammen, so erwärmt sich die Masse bei längerem Umschütteln von selbst, wobei die Maleïnsäure vollständig in Lösung geht. Zur Vollendung der Reaction wird noch einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Das dickflüssige Reactionsprodukt wird in wenig Alkohol gelöst und mit Aether wieder gefällt. Hierbei scheidet sich maleïnsaures Methyldiäthylpyrazolin in Gestalt eines gelbrothen Syrups aus, welcher weder durch längeres Stehenlassen im Exsiccator noch in einer Kältemischung erstarrte. Aus der wässrigen

Lösung des maleïnsauren Salzes wird die freie Base durch Kali als gelbes Oel abgeschieden, welches in Aether aufgenommen, über Pottasche getrocknet und nach dem Verdunsten des Aethers der fractionirten Destillation im Vacuum unterworfen wird.

(3)-Aethyl-(5)-Methyläthylpyrazolin ist ein farbloses Oel vom Siedepunkt 90°—93° bei 20 Mm., 78°—80° bei 14 Mm. Das spec. Gewicht, nach Westphal, beträgt bei 18° 0,898.

Bei der Molekulargewichtsbestimmung nach Hofmann im Anilindampf füllten 0,0449 Grm. unter 119,9 Mm. Druck 72,24 Ccm. aus.

	Berechnet:	Gefunden:
M	140	146,6.

0,1042 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2628 Grm. CO_2 und 0,1083 Grm. H_2O; entsprechend 0,0717 Grm. C und 0,0120 Grm. H.

0,0934 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 16,08 Ccm. feuchten N bei 21° und 756,8 Mm.; entsprechend 0,0182 Grm. N.

	Berechnet für $C_8H_{16}N_2$:		Gefunden:
C_8	96	68,57 C	68,78 % C
H_{16}	16	11,43 H	11,52 „ H
N_2	28	20,00 N	19,51 „ N
M	140	100,00	99,81 % .

Bei den Versuchen, Salze und Derivate des Methyldiäthylpyrazolins darzustellen, wurden immer nur ölige Produkte erhalten. Gegen Säuren ist die Base beständig, nach zweistündigem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure konnte durch Benzaldehyd keine Spur Hydrazinsalz nachgewiesen werden.

Salzsaures Methyldiäthylpyrazolin.

Leitet man in eine trockne ätherische Lösung von Methyldiäthylpyrazolin gasförmige Salzsäure ein, so entsteht zunächst eine Trübung, aus der sich allmählich ein farbloses Oel zu Boden setzt, welches im Exsiccator nicht erstarrt. Auch durch wiederholtes Lösen in absolutem Alkohol und Fällen mit trocknem Aether konnte das Salz nicht krystallisirt erhalten werden.

Je 0,5 Grm. Methyldiäthylpyrazolin wurden in wässriger und alkoholischer Salzsäure gelöst und im Exsiccator der allmählichen Verdunstung überlassen. Selbst nach zweimonat-

lichem Stehen waren nur braune Oele zurückgeblieben, die nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnten.

(3)-Aethyl-(5)-Methyläthylpyrazolin und Benzoylchlorid.

Beim Zusammenbringen beider Körper in trockner ätherischer Lösung scheidet sich ein farbloses Oel aus, welches in Wasser und Alkohol leicht löslich ist und jedenfalls das Benzoylmethyldiäthylpyrazolin $C_8H_{15}N_2COC_6H_5$ ist. Auch dieser Körper konnte auf keine Weise krystallisirt erhalten werden.

(3)-Aethyl-(5)-Methyläthylpyrazolin und Jodmethyl.

Bringt man äquimolekulare Mengen Methyldiäthylpyrazolin und Jodmethyl zusammen, so vereinigen sie sich unter starker Erwärmung zu einem gelbrothen Syrup, der jedoch nicht wie das Jodmethylat des Trimethylpyrazolins im Exsiccator erstarrt. Auch Lösen in absolutem Alkohol und Fällen mit trocknem Aether führte zu keinem krystallisirten Produkt.

(3)-Aethyl-(5)-Methyläthylpyrazolin und Brom.

Methyldiäthylpyrazolin nimmt in Chloroformlösung zwei Atome Brom unter Entfärbung auf. Nach dem Verdunsten des Chloroforms hinterbleibt ein dickes, rothgelbes Oel, welches beim Stehenlassen im Exsiccator eine harzartige Consistenz annimmt, jedoch weder in einer Kältemischung noch beim Reiben mit einem Glasstabe erstarrt. Das Oel löst sich leicht in Alkohol und Aether, schwer in Wasser. Dass dieser Körper kein bromwasserstoffsaures Salz ist, geht daraus hervor, dass seine wässrige Lösung mit Silbernitrat keinen Niederschlag giebt, und dass er sich auch nach öfterem Durchschütteln mit Natronlauge noch stark bromhaltig erweist. Einen einheitlichen Körper daraus zu isoliren war nicht möglich, da schon beim Destilliren im Vacuum Zersetzung und Verkohlung eintrat.

(3)-Aethyl-(5)-Methyläthylpyrazolin-Pikrat und Chlorplatinat

konnten ebenfalls nur ölig erhalten werden.

$$\text{Körper } C_8H_{14}O = C_2H_5.CO.CH:C\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix} \text{ (?)}.$$

(3)-Aethyl-(5)-Methyläthylpyrazolin ist verhältnissmässig unbeständig. Schon bei seiner Darstellung erhält man als Nebenprodukt einen Körper von der Zusammensetzung $C_8H_{14}O$, welcher aus dem Methyldiäthylpyrazolin auch beim Stehenlassen an der Luft unter Stickstoffentwicklung nach der Gleichung entsteht:

$$C_8H_{16}N_2 + O_2 = C_8H_{14}O + N_2 + H_2O.$$

Der Körper bildet ein pfeffermünzähnlich riechendes Oel vom Siedepunkt 157°—158°, welches in Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich ist, sich dagegen in Wasser wenig löst und mit Wasserdämpfen verflüchtigt.

1. 0,1059 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2939 Grm. CO_2 und 0,1173 Grm. H_2O; entsprechend 0,0802 Grm. C und 0,0130 Grm. H.

2. 0,1465 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,4085 Grm. CO_2 und 0,1479 Grm. H_2O; entsprechend 0,1114 Grm. C und 0,0164 Grm. H.

		Berechnet für $C_8H_{14}O$:	Gefunden: 1.	2.
C_8	96	76,19 C	75,73 C	76,02 % C
H_{14}	14	11,11 H	12,28 H	11,19 „ H
O	16	12,70 N	11,99 N	12,79 „ N
M	126	100,00	100,00	100,00 % .

Molekulargewichtsbestimmung nach Hofmann im Anilindampf:

0,0306 Grm. gaben bei 102,7 Mm. Druck und 182° ein Volumen von 68,76 Ccm.

	Berechnet:	Gefunden:
M	126	122,6.

Mit Phenylhydrazin giebt der Körper ein öliges Condensationsprodukt, dagegen vereinigt er sich nicht mit Säurehydraziden. In ätherischer oder Chloroform-Lösung werden zwei Atome Brom unter Entfärbung aufgenommen. Ammoniakalische Silberlösung wird nur in der Wärme reducirt.

Sein Verhalten zu Phenylhydrazin kennzeichnet den Körper als Keton, die Additionfähigkeit von Brom lässt auf eine doppelte Bindung schliessen, so dass demselben, wenn man auch seine Bildungsweise noch in Betracht zieht, wahrscheinlich die Formel:

$$C_2H_5.CO.CH:C\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}$$

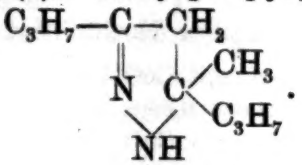
zukommt, nach welcher er als ein Homologes des Mesityloxyds

$$CH_3.CO.CH:C\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$$

erscheint.

Auffallend ist allerdings, dass dieser Körper nicht wie Mesityloxyd mit Hydrazinhydrat [1]) unter lebhafter Erwärmung reagirt und auf diesem Wege aus ihm nicht das (3)-Aethyl-(5)-Methyläthylpyrazolin zurückgewonnen werden konnte.

(3)-Propyl-(5)-Methylpropylpyrazolin,



1 Mol. Maleïnsäure wird in einem Kolben mit 1 Mol. Methylpropylketazin übergossen und das Gemisch 4—5 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt, wobei man zweckmässig etwas Alkohol zusetzt, um einer sonst leicht eintretenden Zersetzung vorzubeugen. Aus der alkoholischen Lösung wird maleïnsaures Methyldipropylpyrazolin durch Aether als gelbrother Syrup gefällt, den man nach einmaligem Auswaschen mit Aether in Wasser löst und mit Kali versetzt. Es scheidet sich ein gelbes Oel ab, welches man in Aether aufnimmt, über Pottasche trocknet und sodann unter vermindertem Druck destillirt.

(3)-Propyl-(5)-Methylpropylpyrazolin ist ein farbloses Oel, vom Siedep. 101°—103° bei 14 Mm., 113°—115° bei 20 Mm. Das spec. Gewicht wurde, nach Westphal, zu 0,884 bei 18°, 0,888 bei 10° bestimmt.

Die Bestimmung des Brechungsexponenten mit dem Refractometer von Pulfrich ergab $n_D = 1{,}46318$, woraus sich das spec. Brechungsvermögen $R = \frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{1}{d}$ zu 0,3103 und das molekulare Brechungsvermögen zu 52,13 berechnet.

Molekulargewichtsbestimmung nach Hofmann im Anilindampf:

[1]) Dies. Journ. [2] 50, 535.

0,0484 Grm. gaben bei 182° und 117,4 Mm. 72,30 Ccm.

	Berechnet für $C_{10}H_{20}N_2$:	Gefunden:
M	168	161,3.

1. 0,0907 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2402 Grm. CO_2 und 0,0993 Grm. H_2O; entsprechend 0,0655 Grm. C und 0,0110 Grm. H.

0,0796 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 11,63 Ccm. feuchten N bei 22° und 751,8 Mm.; entsprechend 0,0130 Grm. N.

2. 0,0831 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2165 Grm. CO_2 und 0,0901 Grm. H_2O; entsprechend 0,0590 Grm. C und 0,0100 Grm. H.

0,1497 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 21,17 Ccm. feuchten N bei 14° und 772,8 Mm.; entsprechend 0,0252 Grm. N.

		Berechnet für $C_{10}H_{20}N_2$:	Gefunden: 1.	2.
C_{10}	120	71,43 C	72,21 C	71,05 % C
H_{20}	20	11,90 H	12,13 H	12,08 „ H
N_2	28	16,67 N	16,37 N	16,91 „ N
M	168	100,00	100,71	99,99 % .

In Alkohol, Aether und Chloroform ist Methyldipropylpyrazolin leicht löslich, schwer dagegen in Wasser. Gegen Säuren ist es beständig, selbst nach mehrstündigem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure konnte durch Benzaldehyd kein Hydrazin nachgewiesen werden.

Salzsaures (3)-Propyl-(5)-Methylpropylpyrazolin.

Beim Einleiten gasförmiger Salzsäure in eine trockene ätherische Lösung des Methyldipropylpyrazolins scheidet sich ein farbloses Oel ab, welches in Wasser und Alkohol leicht löslich ist und nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte. Durch langsames Verdunstenlassen einer wässrigen oder alkoholischen salzsauren Lösung im Exsiccator konnte ebenfalls kein krystallisirtes Produkt erhalten werden.

Benzoyl-(3)-Propyl-(5)-Methylpropylpyrazolin

entsteht aus Methyldipropylpyrazolin und Benzoylchlorid in trockner ätherischer Lösung als gelbbraunes Oel, welches sich in Wasser und Alkohol leicht löst und aus letzterer Lösung durch Aether wieder gefällt wird. Auch nach wochenlangem Stehen im Exsiccator erstarrte das Oel nicht.

(3)-Propyl-(5)-Methylpropylpyrazolin und Jodmetyl

vereinigen sich nur träge unter geringer Wärmeentwicklung zu einem braunrothen Syrup, der in Wasser und Alkohol leicht

löslich ist, unlöslich in Aether und nicht zu krystallisiren vermag.

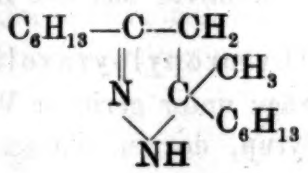
(3)-Propyl-(5)-Methylpropylpyrazolin und Brom.

2 Grm. Methyldipropylpyrazolin wurden in Chloroform gelöst und mit einer Lösung von 1,9 Grm. Brom in Chloroform versetzt. Nach dem Verdunsten des Chloroforms hinterbleibt ein dickes, gelbbraunes Oel, das auch nach längerem Stehen im Exsiccator nicht erstarrte. Es löst sich leicht in Alkohol und Aether; schüttelt man die ätherische Lösung zur Entfernung von Bromwasserstoff wiederholt mit Natronlauge, so bleibt nach dem Verdunsten des Aethers ein gelbes Oel zurück, welches noch ziemlich viel Brom enthält. Beim Versuch, dasselbe durch Destillation im Vacuum zu reinigen, zersetzte es sich.

Methylhexylketazin und Maleïnsäure.

Auf Methylhexylketazin wirkt Maleïnsäure noch viel träger ein wie auf Methylpropylketazin. Man muss deshalb das äquimolekulare Gemisch beider Körper, dem man wieder etwas Alkohol zusetzt, 8—10 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmen. Aus der alkoholischen Lösung lässt sich sodann durch Aether ein braunes Oel ausfällen, welches sich nur zum Theil in Wasser löst, während ein harziger Körper zurückbleibt. Beim Versetzen der wässrigen Lösung mit Kali scheidet sich ein gelbbraunes Oel aus, welches in Aether aufgenommen und über Pottasche getrocknet wurde.

Das nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibende gelbe Oel konnte wegen der leider nur sehr geringen Ausbeute nicht destillirt werden. Da jedoch nach längerem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure keine Abspaltung von Hydrazin mittelst Benzaldehyd nachgewiesen werden konnte, und die qualitative Prüfung die Anwesenheit von Stickstoff ergab, so stellt der Körper jedenfalls das (3)-Hexyl-(5)-Methylhexylpyrazolin dar:



Ein Versuch, die Ausbeute durch Erhitzen im geschlossenen Rohr zu erhöhen, führte zu einem noch ungünstigeren Resultat.

2,3 Grm. Maleïnsäure und 5 Grm. Methylhexylketazin wurden im Einschmelzrohr 4 Stunden lang auf 120° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres zeigte sich ein ziemlich starker Druck und aus der zähflüssigen Masse entwickelten sich Gasblasen. Die zurückbleibende Schmiere erwies sich als in Wasser unlöslich; es war also kein maleïnsaures Salz gebildet worden.

Diäthylketazin und Maleïnsäure.

Bringt man äquimolekulare Mengen Diäthylketazin und Maleïnsäure zusammen, so tritt auch bei längerem Erhitzen auf dem Wasserbade keine Einwirkung ein, vielmehr kann man das Diäthylketazin wieder unverändert abdestilliren. Maleïnsäure vereinigt sich also mit den Ketazinen überhaupt nicht unter Salzbildung; sobald letztere eintritt, ist die Pyrazolinbildung beendet.

Ebenso wenig konnte durch Erhitzen von Dimethylketazin und Maleïnsäure im Einschmelzrohr auf 150° eine Umlagerung in ein Pyrazolinderivat herbeigeführt werden.

Aethylidenazin, $CH_3.CH:N.N:CH.CH_3$.

Hydrazinhydrat wirkt auf Acetaldehyd mit explosionsartiger Heftigkeit ein nach der Gleichung:

$$2CH_3.CHO + N_2H_4 = CH_3.CH:N.N:CH.CH_3 + 2H_2O.$$

Auf Aldehydammoniak wirkt Hydrazinhydrat in der Kälte nicht ein, erst beim Erwärmen auf etwa 70° tritt Bildung von Aethylidenazin ein, indem sich die ganze Masse verflüssigt und Ströme von Ammoniak entweichen:

$$2CH_3.CH(OH)NH_2 + N_2H_4 = CH_3.CH:N.N:CH.CH_3 + 2NH_3 + 2H_2O.$$

Die beste Ausbeute von Aethylidenazin ergab folgendes Verfahren:

In einem Kolben, der mit Rückflusskühler versehen ist, werden 40 Grm. Acetaldehyd in der doppelten Menge Aether gelöst und allmählich mit einer Lösung von 23 Grm. Hydrazinhydrat in 50 Ccm. Wasser unter Umschütteln versetzt. Zur Vermeidung zu starker Erwärmung wird durch kaltes Wasser gekühlt. Da das Aethylidenazin auch in Wasser leicht löslich

ist, so versetzt man nach Beendigung der Reaction mit Pottasche, wodurch das Aethylidenazin zum grössten Theil in den Aether übergeht. Die wässrige Schicht zieht man sodann noch 3 bis 4 Mal mit Aether aus. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mittelst Pottasche wird das ziemlich leicht flüchtige Aethylidenazin vom Aether durch fractionirte Destillation getrennt. Nach 3- bis 4maligem Fractioniren erhält man es als wasserklare, im Geruch an das Dimethylketazin erinnernde Flüssigkeit vom Siedep. 95°—96° bei 760 Mm.

Das spec. Gew. wurde, nach Westphal, zu 0,832 bei 17° bestimmt.

1. 0,0603 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,1250 Grm. CO_2 und 0,0541 Grm. H_2O; entsprechend 0,0341 Grm. C und 0,0060 Grm. H.

0,0762 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 20,92 Ccm. feuchten N bei 14° und 763 Mm.; entsprechend 0,0247 Grm. N.

2. 0,1303 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2715 Grm. CO_2 und 0,1131 Grm. H_2O; entsprechend 0,0740 Grm. C und 0,0126 Grm. H.

0,1102 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 32,1 Ccm. feuchten N bei 18° und 759,4 Mm.; entsprechend 0,0370 Grm. N.

		Berechnet für $C_4H_8N_2$:		Gefunden: 1.	2.
C_4	48	57,14	C	56,55 C	56,83 % C
H_8	8	9,53	H	9,95 H	9,65 „ H
N_2	28	33,33	N	32,41 N	33,59 „ N
M	84	100,00		98,91	100,07 % .

Aethylidenazin ist gegen Alkalien ziemlich beständig, durch Säuren wird es sofort in Acetaldehyd und Hydrazinsalz gespalten. Mit Wasser, Alkohol und Aether ist es in jedem Verhältniss mischbar. Es siedet unzersetzt und ist auch beim Erhitzen über seinen Siedepunkt ziemlich beständig.

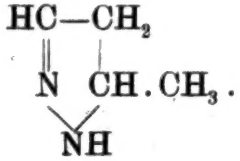
0,5 Grm. Aethylidenazin wurden im Einschmelzrohr 16 Stunden lang auf 130° erhitzt; beim Oeffnen des Rohrs zeigte sich kein Druck. Auch nach weiterem 8stündigem Erhitzen auf 180° war nur wenig Druck vorhanden und der Inhalt erwies sich als fast unverändertes Aethylidenazin.

Erst bei höherer Temperatur findet eine Zersetzung statt. 2,13 Grm. Aethylidenazin wurden durch ein mässig erwärmtes Verbrennungsrohr, welches zuvor mit Kohlensäure gefüllt war, geleitet und die entstehenden Gase zunächst durch Wasser gewaschen, dann durch Brom geleitet, um Butylen, welches nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Aethylidenazin}}{CH_3CH:N.N:CH.CH_3} = \underset{\text{Butylen}}{CH_3.CH:CH.CH_3} + N_2$$

zu erwarten war, zu absorbiren, und schliesslich in einem Cylinder über Kalilauge aufgefangen. Zum Schluss wurde wieder Kohlensäure durchgeleitet. Im kalten Theil des Rohres condensirte sich eine braune, harzige Masse, während im Wasser der ersten Waschflasche Blausäure nachgewiesen werden konnte. Ein Butylen hatte sich nicht gebildet, denn in der zweiten Waschflasche war kein Butylenbromid vorhanden. In dem Cylinder hatten sich 590 Ccm. Stickstoff angesammelt, welche bei 18° und 752 Mm. Druck 0,6739 Grm. N oder 31,63% der angewandten Substanz entsprechen. Da Aethylidenazin 33,33% H enthält, so erfolgte also die Abspaltung des Stickstoffs fast quantitativ, nur eine geringe Menge war zur Bildung von Cyanwasserstoff verbraucht worden.

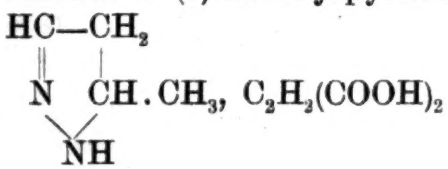
(5)-Methlpyrazolin,



Bringt man Maleïnsäure und Aethylidenazin zusammen, so entsteht eine heftige Reaction unter Verflüssigung der ganzen Masse und so starker Erwärmung, dass theilweise Zersetzung eintritt. Man verfährt deshalb zweckmässig folgendermassen:

1 Mol. Maleïnsäure wird in absolutem Alkohol gelöst und unter Umschütteln allmählich mit 1 Mol. Aethylidenazin versetzt. Aus der heissgewordenen Lösung krystallisirt beim Erkalten maleïnsaures Methylpyrazolin in seideglänzenden Nadeln aus, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 134° unter Zersetzung schmelzen.

Maleïnsaures-(5)-Methylpyrazolin,



ist leicht löslich in Wasser und heissem Alkohol, schwerer in kaltem, unlöslich in Aether, sodass man aus den alkoholischen

Mutterlaugen durch Zusatz von Aether noch beträchtliche Mengen gewinnen kann.

0,0876 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,1534 Grm. CO_2 und 0,0485 Grm. H_2O; entsprechend 0,0412 Grm. C und 0,0054 Grm. H.

0,1892 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 24,35 Ccm. feuchten N bei 22° und 760 Mm.; entsprechend 0,0276 Grm. N.

			Berechnet für $C_8H_{12}N_2O_4$:	Gefunden:
C_8	96	48	C	47,76 % C
H_{12}	12	6	H	6,16 „ H
N_2	28	14	N	14,57 „ N
O_4	64	32	O	31,51 „ O
M	200	100		100,00 %.

60 Grm. maleïnsaures (5)-Methylpyrazolin wurden in wenig Wasser gelöst und mit Kalihydrat versetzt. Das sich abscheidende Oel wurde in Aether aufgenommen und die wässrige Lösung noch einige Male mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen über Kali wurde der Aether abdestillirt und der Rückstand, der zu einem Krystallbrei erstarrt war, der fractionirten Destillation unter vermindertem Druck unterworfen.

Zunächst wurde das bei einem Druck von 55 Mm. bis 100° Uebergehende gesondert aufgefangen und nochmals fractionirt, wobei 2 Grm. reines (5)-Methylpyrazolin erhalten wurden. Der Rest, 18 Grm., ging bei 14 Mm. Druck zum grössten Theil zwischen 205° und 210° als etwas gelblich gefärbtes Oel über, welches nach einiger Zeit zu einer festen Masse krystallinisch erstarrte.

(5)-Methylpyrazolin bildet ein farbloses Oel vom Siedep. 73° bei 55 Mm., 68° bei 45 Mm. und ist mit Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform in jedem Verhältnis mischbar.

0,1432 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2990 Grm. CO_2 und 0,1238 Grm. H_2O; entsprechend 0,0816 Grm. C und 0,0138 Grm. H.

0,0709 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 20,35 Ccm. feuchten N bei 18° und 759 Mm.; entsprechend 0,0235 Grm. N.

			Berechnet für $C_4H_8N_2$:	Gefunden:
C_4	48	57,14	C	56,95 % C
H_8	8	9,52	H	9,60 „ H
N_2	28	33,33	N	33,10 „ N
M	84	99,99		99,65 %.

Molekulargewichtsbestimmung nach Hofmann im Wasserdampf:

0,0602 Grm. gaben bei 100° und 207,5 Mm. Druck 84,98 Ccm.

	Berechnet für $C_4H_8N_2$:	Gefunden:
M	84	79.

Gegen Säuren ist (5)-Methylpyrazolin beständig; kocht man es längere Zeit mit verdünnter Schwefelsäure, so tritt keine Spaltung in Aldehyd und Hydrazinsulfat ein, beim Schütteln der Lösung mit Benzaldehyd entsteht keine Spur Benzalazin. Die wässrige Lösung des Methylpyrazolins wird durch salpetrige Säure gelb gefärbt, reducirt ammonniakalische Silberlösung in der Wärme und giebt mit Quecksilberchlorid einen weissen, voluminösen Niederschlag. Die salzsaure Lösung färbt Holzstoff intensiv gelb.

Benzoyl-(5)-Methylpyrazolin, $C_4H_7N_2.CO.C_6H_5$ (?)

entsteht aus Methylpyrazolin und Benzoylchlorid in trockner ätherischer Lösung. Es bildet ein weisses Krystallpulver vom Schmelzp. 156° (unter Zersetzung) und ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

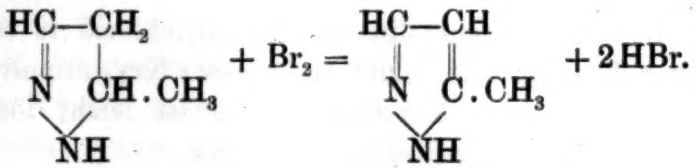
Azotoluol-(5)-Methylpyrazolin, $C_4H_7N_2.N:N.C_6H_4.CH_3$ (?).

Versetzt man eine sehr verdünnte Lösung von (5)-Methylpyrazolin mit einigen Tropfen Alkalilauge und dann unter Eiskühlung mit einer reinen wässrigen Diazotoluolsulfatlösung, so entsteht zunächst ein rother, etwas harziger Niederschlag. Löst man diesen in concentrirter Salzsäure und macht die Lösung nach starker Verdünnng mit Wasser durch Natronlauge wieder alkalisch, so fällt das Azotoluolmethylpyrazolin in rothen Flocken aus, die nach dem Abfiltriren und Trocknen einen prachtvoll grünen Oberflächenglanz zeigen.

In concentrirter Salzsäure löst sich der Azokörper zu einer tief blauvioletten Flüssigkeit, die beim Verdünnen mit Wasser in Folge von Dissociation zunächst eine rothviolette, dann eine rothe und schliesslich eine gelbrothe Farbe annimmt. Das Azotoluolmethylpyrazolin ist in Wasser unlöslich, löst sich dagegen in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mit gelbrother Farbe.

(5)-Methylpyrazolin und Brom.

0,5 Grm. Methylpyrazolin wurden in Chloroform gelöst und mit einer Lösung von 0,95 Grm. Brom in Chloroform versetzt. Das Brom wird unter Entfärbung absorbirt, während unter Wärmeentwicklung Bromwasserstoff entweicht. Nach dem Verdunsten des Chloroforms bleibt ein rothgelbes Oel zurück, welches im Exsiccator zu einem Krystallbrei erstarrt. Aus diesem lässt sich durch Natronlauge ein gelbes Oel abscheiden, welches sich vom Methylpyrazolin durch den Geruch, sowie dadurch unterscheidet, dass es unzersetzt siedet und mit Silbernitrat einen sehr lichtempfindlichen Niederschlag giebt. Sehr wahrscheinlich ist dieses Oel das (5)-Methylpyrazol, welches aus dem Methylpyrazolin nach folgender Gleichung entstanden ist:



(5)-Methylpyrazolin (5)-Methylpyrazol.

Leider standen nur sehr geringe Mengen Methylpyrazolin zu allen diesen Versuchen zur Verfügung.

Körper $C_{16}H_{26}N_8$.

Der bei der Darstellung des Methylpyrazolins in grossen Mengen erhaltene hochsiedende Körper wurde nach dem Erstarren auf einem Thonteller abgepresst und sodann aus Benzol umkrystallisirt, aus welchem er sich in farblosen Krystallen abscheidet.

1. 0,1035 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2348 Grm. CO_2 und 0,0889 Grm. H_2O; entsprechend 0,0640 Grm. C und 0,0099 Grm. H.

0,1221 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 30,15 Ccm. N bei 18° und 759,6 Mm.; entsprechend 0,0348 Grm. N.

2. 0,1176 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2704 Grm. CO_2 und 0,1004 Grm. H_2O; entsprechend 0,0738 Grm. C und 0,0112 Grm. H.

0,2514 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 61,75 Ccm. N bei 21° und 767,2 Mm.; entsprechend 0,0710 Grm. N.

3. 0,1090 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2518 Grm. CO_2 und 0,0950 Grm. H_2O; entsprechend 0,0687 Grm. C und 0,0106 Grm. H.

0,1335 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 31,15 Ccm. N bei 18° und 764 Mm.; entsprechend 0,0362 Grm. N.

4. 0,1188 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,1017 Grm. H_2O; entsprechend 0,0113 Grm. H.

0,1054 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 26,30 Ccm. N bei 23° und 763,2 Mm.; entsprechend 0,0298 Grm. N.

		Berechnet für $C_{16}H_{26}N_6$:	Gefunden: 1.	2.	3.	4.
C_{16}	192	63,58 C	61,87 C	62,71 C	63,00 % C	—
H_{26}	26	8,61 H	9,54 H	9,48 H	9,68 H	9,51 % H
N_6	84	27,81 N	28,49 N	28,22 N	27,08 N	28,23 „ N
M	302	100,00	99,90	100,41	99,76	— %.

Molekulargewichtsbestimmung durch Erniedrigung des Gefrierpunktes einer Lösung in 15,07 Grm. Benzol.

Angewandte Substanz	Procentgehalt der Lösung	Gefrierpunkt des Benzols	Gefrierpunkt der Lösung	Erniedrigung des Gefrierpunktes
0,0620 Grm.	0,411	4,738°	4,668°	0,070°

	Berechnet für $C_{16}H_{26}N_6$:	Gefunden:
M	302	293,9.

Molekulargewichtsbestimmung durch Erhöhung des Siedepunktes einer Lösung in 25,33 Grm. Benzol.

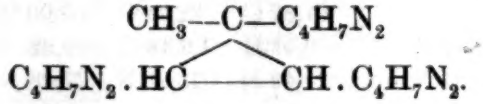
Angewandte Substanz	Procentgehalt der Lösung	Siedepunkt des Benzols	Siedepunkt der Lösung	Erhöhung des Siedepunktes
0,1481 Grm.	0,585	4,250°	4,300°	0,050°
0,2485 „	0,981	4,250°	4,334°	0,084°
0,3385 „	1,336	4,250°	4,365°	0,115°
0,4685 „	1,850	4,250°	4,420°	0,170°

	Berechnet für $C_{16}H_{26}N_6$:		Gefunden:		
M	302	312,3	311,9	310,2	290,5.

Der Körper schmilzt bei 140°—141° und ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Säuren, schwer in Wasser, Aether, Ligroïn.

Die Konstitution des Körpers ist noch nicht festgestellt. Vielleicht sind 4 Mol. Methylpyrazolin in der Weise zusammen-

getreten, dass aus dem 1 Mol. nach Analogie der Zersetzung der Pyrazolincarbonsäuren [1]) unter Stickstoffabspaltung ein Trimethylenring, welcher noch eine Methylgrupqe enthält, gebildet wurde, in welchen drei weitere Moleküle Methylpyrazolin als Substituenten eintraten. Die Konstitution des Körpers würde bei dieser Annahme durch folgendes Formelbild auszudrücken sein:



Hiernach enthielte der Körper noch 3 Methylpyrazolinkerne und in der That verhält er sich chemisch ganz wie das (5)-Methylpyrazolin selbst: Die wässrige Lösung färbt rothes Lackmus-Papier schwach blau, giebt mit Quecksilberchlorid einen weissen Niederschlag und reducirt in der Wärme ammoniakalische Silberlösung. In Chloroform-Lösung vermag der Körper 6 Atome Brom aufzunehmen, eine Thatsache, welche auf die Existenz von 3 Methylpyrazolin-Ringen hinweist. Die salzsaure Lösung wird, wie beim Methylpyrazolin, durch salpetrige Säure gelb gefärbt und färbt selbst Holzstoff intensiv gelb. Beim Stehenlassen der salzsauren Lösung im Exsiccator krystallisirt ein salzsaures Salz in farblosen, sehr hygroskopischen Krystallen, welche bei 148° unter Gasentwicklung schmelzen. Mit Pikrinsäure entsteht ein in Wasser und Alkohol leicht lösliches, in Aether unlösliches Pikrat, welches bei 142° unter Zersetzung schmilzt. In schwach alkalischer Lösung entsteht mit Diazotoluolsulfat ein rother Azokörper, der sich in concentrirter Salzsäure mit blauer Farbe löst.

Abgeschlossen, Kiel, Juli 1896.

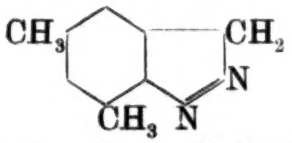
---

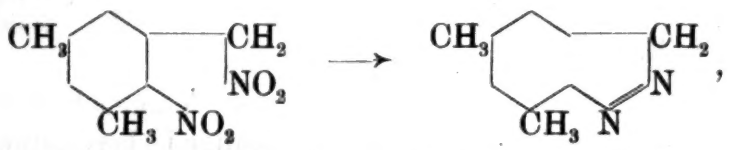
[1]) Annalen 273, 229.

Ueber die Reduction des o-Nitro-m$_1$m-Dimethylphenylnitromethans (arom.-aliphat. Dinitromesitylens);

von

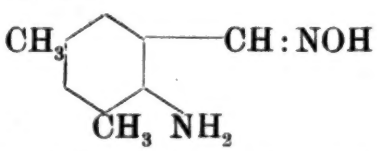
Eug. Bamberger und **M. Weiler.**

Gelegentlich einer demnächst zu veröffentlichenden Untersuchung über Indazole wünschten wir ein bicyclisches System von der Formel  kennen zu lernen. Versuche, diese Substanz durch Reduction des o-Nitro-m$_1$m-Dimethylphenylnitromethans (arom.-aliphat. Dinitromesitylens)[1] zu erhalten:



waren erfolglos[2], führten aber zu Reductionsproducten, welche der Beschreibung nicht unwerth sind und den Gegenstand der nachfolgenden Zeilen bilden.

Natriumamalgam verwandelt den genannten Nitrokörper bei Verwendung von 95 procent. Alkohol als Lösungsmittel in eine schön krystallisirende, schwach saure und zugleich schwach basische Substanz von der Formel $C_9H_{12}N_2O$, welche sich bei näherer Untersuchung als Homologes des Orthoamidobenzaldoxims von der Structur



erwies. Der Reductionsprozess verlief also im Sinne der Zeichen:

[1]) Konowalow, Ber. 29, 2202.

[2]) Ein Derivat derselben haben wir auf indirecte Weise erhalten, s. später.

und stellt sich demnach dem Uebergang des Isophenylnitromethans in Benzaldoxim zur Seite.[1])

Dass der von uns erhaltene Körper[2]) von der Formel $C_9H_{12}N_2O$ in der That ein dimethylirtes Orthoamidobenzaldoxim ist, konnte auf analytischem und synthetischem Wege bewiesen werden:

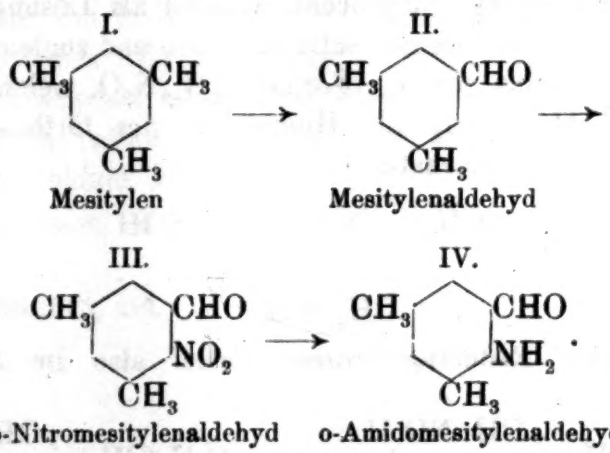
analytisch — denn er liess sich durch Säuren (und zwar anscheinend quantitativ) in Hydroxylamin und Dimethylorthoamidobenzaldehyd zerlegen.

synthetisch — denn er entstand durch Oximirung des letztgenannten Körpers.

Dass die durch die spaltende Wirkung der Säuren neben Hydroxylamin aus der Substanz „$C_9H_{12}N_2O$“ erzeugte Base wirklich Dimethylorthoamidobenzaldehyd ist:

$$\underset{(C_9H_{12}N_2O)}{C_6H_2(CH_3)_2\begin{cases}CH:NOH\\NH_2\end{cases}} + H_2O = C_6H_2(CH_3)_2\begin{cases}CHO\\NH_2\end{cases} + NH_2.OH$$

bewiesen wir nicht nur durch directen Vergleich mit dem Orthoamidobenzaldehyd, welcher vollständige Uebereinstimmung in den wesentlichen Charakterzügen beider Substanzen ergab (Näheres im experimentellen Theil), sondern auch durch eine eindeutig verlaufende Synthese, deren einzelne Phasen ohne Weiteres aus nachfolgender Formelreihe ersichtlich sind:



[1]) Hantzsch, Ber. 29, 2252.

[2]) Benutzt man statt 95 procent. (käuflichen) absoluten Alkohol, so entstehen 2 andere, alkaliunlösliche Basen, von welchen der „Anhang I“ handelt.

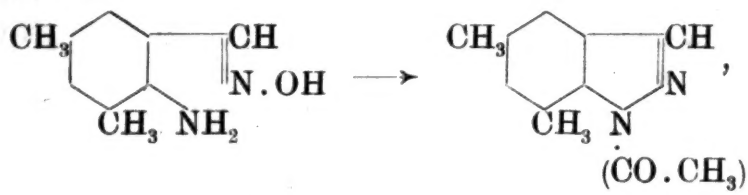
Das Endprodukt dieser Reactionsserie, deren experimentelle Einzelheiten im „Anhang II“ dieser Abhandlung niedergelegt sind, erwies sich identisch mit dem aus dem Körper $C_9H_{12}N_2O$ neben Hydroxylamin erhaltenen Spaltungsprodukt.

Dass in dem unter III angeführten Aldehyd die Nitrogruppe die Orthostellung zum Aldehydcomplex einnimmt, ergiebt sich aus seiner Ueberführbarkeit in Tetramethylindigo.

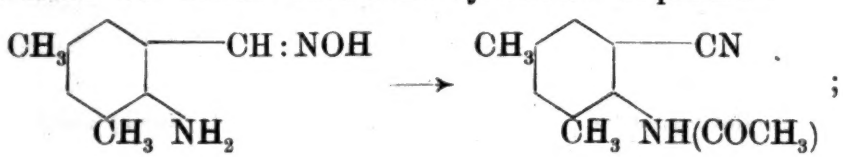
Einmal im Besitz des Dimethylorthoamidobenzaldoxims, haben wir die Gelegenheit benützt, dasselbe durch eine Reihe von Versuchen eingehender zu charakterisiren.

Nach Schotten-Baumann's Methode benzoylirt, liefert es das zu erwartende Dibenzoat $C_6H_2(CH_3)_2\begin{cases}CH:NO(COC_6H_5)\\NH(COC_6H_5)\end{cases}$.

Unter der Einwirkung „Beckmann'scher Mischung“ (Eisessig, Acetanhydrid, Salzsäure) verwandelt es sich in Dimethylacetisindazol

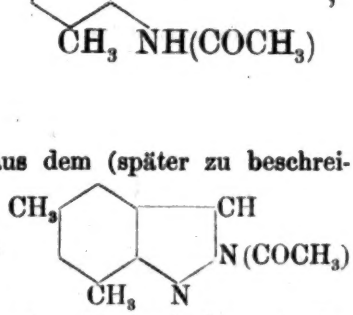


welches im Grossen und Ganzen die von Auwers[1]) als charakteristisch für Acetisindazole angegebenen Eigenschaften zeigte.[2]) Essigsäureanhydrid allein wirkt anders, indem es einen mit dem genannten Isindazolderivat isomeren Körper erzeugt, welchen wir auf Grund seiner Enstehungsart und seiner Eigenschaften als Nitril der Orthoacetamidomesitylensäure ansprechen:



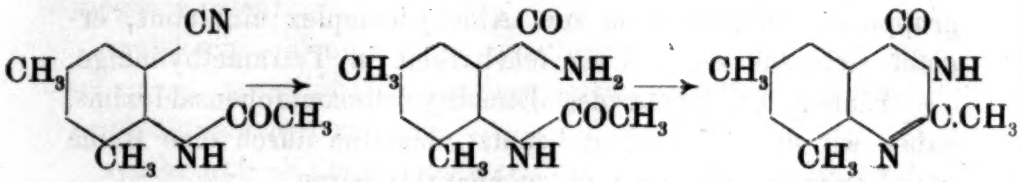
[1]) Ber. 24, 2370 u. 29, 1255.

[2]) Vergleichshalber haben wir auch aus dem (später zu beschreibenden) Dimethylindazol das Acetylprodukt



dargestellt, welches, wie zu erwarten, ganz andere Eigenschaften wie das im Text genannte Isindazolderivat zeigte.

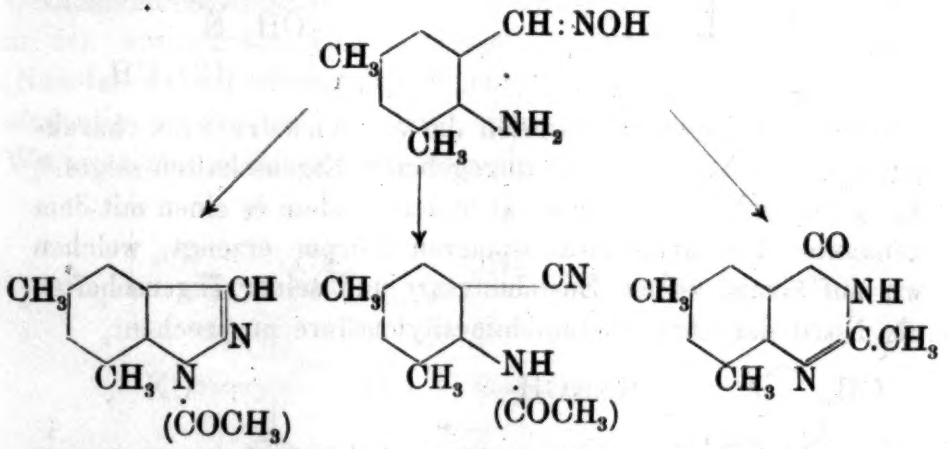
denn — obwohl an sich in verdünnten Säuren und Alkalien unlöslich — wird er doch beim Erwärmen allmählich von denselben aufgenommen, indem er sich — vermuthlich unter vorübergehender Bildung von Orthoacetamidomesitylensäureamid — zu Trimethylchinazolon isomerisirt:



welche Substanz alle charakteristischen Eigenschaften ihrer schon bekannten Homologen aufwies.

Derartige Uebergänge orthocyanirter Acetanilide in Chinazolonsysteme sind bereits früher von Weddige[1]) beobachtet worden.

Aus dem Vorhergehenden ist ersichtlich, dass man das Dimethylorthoamidobenzaldoxim, je nach Wahl der Versuchsbedingungen, in 3 Isomere von der Formel $C_{11}H_{12}N_2O$ umwandeln kann:



Dimethylacetisindazol — o-Acetamidomesitylensäurenitril — Trimethylchinazolon.

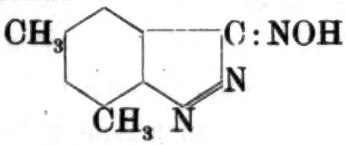
Zum Schluss sei auf das eigenthümliche Verhalten des Dimethylorthoamidobenzaldoxims gegenüber salpetriger Säure hingewiesen. Der Process, im Sinne der Gleichung

$$C_9H_{12}N_2O + HNO_2 = C_9H_9N_3O + 2(H_2O)$$

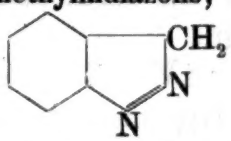
verlaufend, führt zu einem schön krystallisirenden, sowohl in

[1]) Dies. Journ. [2] 31, 124 u. 36, 143.

Alkalien wie in Mineralsäuren (bei genügendem Ueberschuss) löslichen, gelb gefärbten Körper, in welchem wir ein bicyclisches System von der Formel

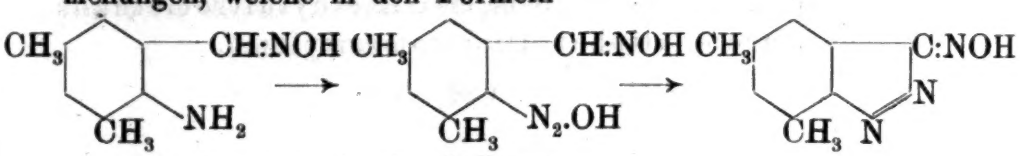


annehmen zu dürfen glauben. Wir nennen dasselbe vorläufig Oxim des Dimethylindiazons, indem wir die hypothetische Stammsubstanz



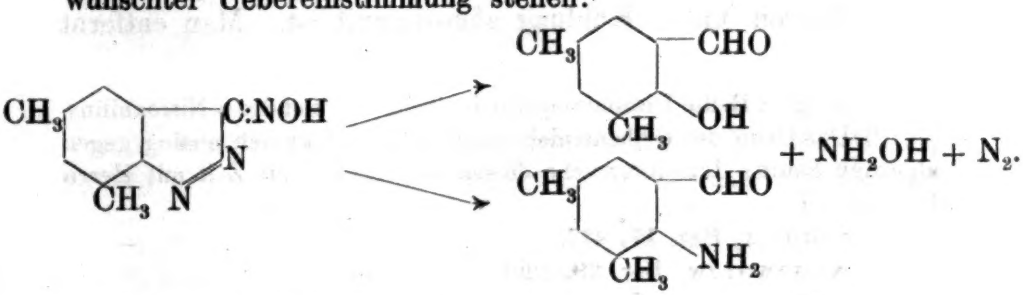
als „Indiazen" bezeichnen.

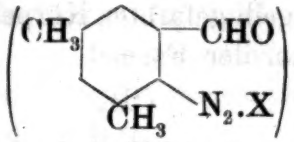
Aus den Angaben des experimentellen Theils ist zu ersehen, dass dieses gelbe Oxim ($C_9H_9N_3O$), welches in keiner Beziehung den Charakter einer Diazo- oder Isodiazoverbindung erkennen lässt, das Umwandlungsproduct eines zunächst entstehenden, auffallend unbeständigen Diazoniumsalzes ist — Beziehungen, welche in den Formeln



ungezwungen zum Ausdruck kommen.

Was uns veranlasst, in dem gelben Product der Einwirkung von salpetriger Säure auf Dimethyl-o-amidobenzaldoxim das Oxim eines „Indiazons" zu vermuthen, ist übrigens nicht nur die Art seiner Entstehung, nicht nur seine gelbe Farbe und seine Löslichkeit in Alkalien und Säuren, sondern vor allem sein Verhalten gegen verdünnte Schwefelsäure; dieselbe zerlegt es hydrolytisch in Hydroxylamin, Dimethylsalicylaldehyd und Dimethylorthoamidobenzaldehyd — Spaltungsproducte, die mit der Annahme eines Indiazonoxims in erwünschter Uebereinstimmung stehen:

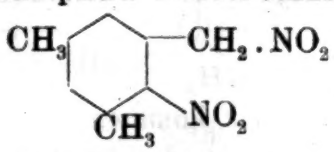


Dass aus einem Diazoniumsalz — die Annahme intermediärer Bildung eines solchen  ist ja implicite in obigen Formeln enthalten — beim Verkochen mit Säuren nicht nur Phenole, sondern auch Aminbasen entstehen, ist eine keineswegs vereinzelte Beobachtung.[1]) Speciell beim diazotirten o-Amidobenzaldehyd haben wir uns durch besondere Versuche von dieser Thatsache überzeugt.

Obwohl Entstehungsweise und Verhalten des gelben Körpers $C_9H_9N_3O$ der „Indiazonoxim"-Hypothese durchaus günstig ist, behalten wir uns vor, die Zulässigkeit derselben durch weitere Versuche darzuthun.[2])

Experimenteller Theil.

Darstellung des o-Nitro-m$_1$m-Dimethylnitromethans (arom.-aliphat. Dinitromesitylens),



Durch 55 Minuten langes Kochen von 100 Grm. Mesitylen, 100 Grm. gelber, rauchender Salpetersäure und 500 Grm. Eisessig[3]) wurde ein Gemisch von Mesitylensäure, p-Nitromesitylensäure, sym. Dimethylphenylnitromethan, arom. Nitromesitylen und höher nitrirten Mesitylenen[4]) dargestellt; all diese Körper scheiden sich grösstenteils beim Eingiessen der Reactionslösung in Wasser in Form eines mit Krystallen durchsetzten Oeles ab; der geringe, in Lösung verbleibende Rest kann leicht mit Aether extrahirt werden, nachdem die Hauptmenge der Säure durch Natron unter Kühlung abgestumpft ist. Man entfernt

---

[1]) Vergl. z. B. die Diazoniumsalze des Tribrom- und des p-Nitroanilins.

[2]) Das Oxim des Orthoamidobenzaldehyds verhält sich analog gegen salpetrige Säure. Ich untersuche diesen Gegenstand zur Zeit mit Herrn Demuth. B.

[3]) Schultz, Ber. 17, 477.

[4]) Konowalow, Ber. 29, 2201.

zunächst die Carbonsäuren mittels Pottaschelösung (1:7) und unterwirft das zurückbleibende Oel mehrtägiger, wiederholt erneuerter Behandlung mit Kalilauge (15 procent.) in der Schüttelmaschine; Kohlensäure scheidet dann, Stunden bis Tage lang fractionirt in die alkalische Flüssigkeit bei 0° eingeleitet, das aliphatische Nitromesitylen theils hell und vollständig krystallinisch (Fraction II), theils braun und halbölig (Fraction I und III) ab. Diese unreineren Partieen lassen sich durch abermalige Behandlung mit Alkali, stufenweises Ausfällen mit Kohlendioxyd etc. und schliesslich eventuelle Dampfdestillation[1]) in reine Form bringen.

Die nichtsauren Produkte wurden durch systematisches Fractioniren und jedesmalige Abkühlung der bei 240°—255° übergehenden (das aromatische Nitromesitylen enthaltenden) Theile im Eis-Kochsalz-Gemisch in Mesitylen, arom. Nitromesitylen und höher nitrirte Produkte zerlegt.

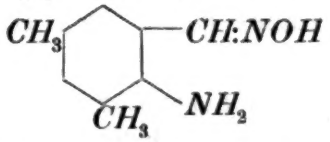
Nach dieser Methode sind aus 86 Grm. Mesitylen — 14 Grm. waren unverändert geblieben — erhalten worden:

aromat. Nitromesitylen . . .	22 Grm.	rein
aliphat. Nitromesitylen . . .	25 „	rein
Mesitylensäure	20,8 „	roh.

Das aliphatische Nitromesitylen lieferte, als 25 Grm. nach den Angaben Konowalow's bei −10° bis −5° in 85 Ccm. Salpetersäure[2]) (Vol.-Gew. 1,47 bei 15°) eingetragen wurden, in sehr befriedigender Ausbeute das o-Nitro-m_1-m-Dimethylphenylnitromethan $C_6H_2(\overset{2}{NO_2})(\overset{3}{CH_3})(\overset{5}{CH_3}).\overset{1}{CH_2}NO_2$, welches nach einmaliger Krystallisation aus Alkohol die vom Entdecker angegebenen Eigenschaften zeigte.

Reduction des o-Nitro-m-m-Dimethylphenylnitromethans.

m-m-Dimethyl-o-Amidobenzaldoxim,



15 Grm. des Nitrokörpers wurden in 230 Ccm. Alkohol von 95% gelöst, auf −10° abgekühlt (wobei sich die Substanz

[1]) Bei dieser zersetzt sich ein Theil der Verbindung.

[2]) Nicht „rauchender".

theilweise wieder abschied), mit 200 Grm. 4 procent. Natriumamalgam in Form bohnengrosser Stücke auf einmal versetzt und mit der Hand ununterbrochen in einem Eis-Kochsalzbrei geschüttelt. Die sofort auftretende Dunkelfärbung schlug bereits nach einigen Minuten in Hellgelb um unter gleichzeitiger Absonderung eines dicken Magmas; da hierdurch das Schütteln sehr erschwert wurde, fügte man nochmals 75 Ccm. absoluten Alkohol hinzu. Nach weiterem 10 Minuten langem Agitiren in der Kältemischung war das Amalgam anscheinend völlig verbraucht; die Temperatur stieg bereits zu Beginn der Reaction auf $+25^0$ bis 30^0, auf welcher Höhe sie dauernd erhalten wurde. Gasentwicklung war ebensowenig wie Ammoniakbildung zu constatiren. Nachdem eine Probe der hellgelben Flüssigkeit noch Anwesenheit unveränderten Nitrokörpers ergeben hatte, wurde nach Hinzufügung weiterer 190 Grm. Amalgam das Schütteln theils innerhalb, theils ausserhalb des Kältebades (Temp. andauernd 15^0—20^0) fortgesetzt, bis sich das Amalgam völlig (nach etwa 15 Minuten) verflüssigt hatte. Die Anfangs heftigen Reactionserscheinungen waren gegen das Ende der Operation nur noch schwach. Nach völliger Entfärbung der Flüssigkeit wurde noch 2 Stunden lang auf der Maschine ohne Kühlvorrichtung weitergeschüttelt.

Der vom Quecksilber abgegossene Brei wurde nun in $^3/_4$ Lit. eiskaltem Wasser völlig klar gelöst und so lange mit Kohlendioxyd behandelt, bis der entstehende Niederschlag sich nicht mehr vermehrte. Das Verhalten des Quecksilbers gegen Säuren lehrte, dass es frei war von Natrium, folglich waren auf 1 Theil Nitrokörper 33 Theile Amalgam verbraucht, während sich für die Reduction zum Dimethylamidobenzaldoxim 25 Theile berechnen.

Die erhaltene Fällung betrug, nachdem sie in verdünnter Salzsäure gelöst, von Harzspuren filtrirt und mit Ammoniak wieder ausgeschieden war, 4 Grm. und stellte fast reines Dimethylamidobenzaldoxim dar.

Aus dem Filtrat schied sich nach theilweisem Verdunsten des Ammoniaks ein weisser, aus heissem Wasser umkrystallisirbarer (auch aus den Mutterlaugen) erhältlicher Niederschlag ab, dessen alkalisch reagirende Lösung auf Zusatz von Essigsäure eine ölige Fällung gab. Ob jener krystallinische Nieder-

schlag das Ammonsalz einer Säure darstellt (?), wurde nicht untersucht.

Symm. Dimethylorthoamidobenzaldoxim krystallisirt in weissen, seideglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 170°—171°, welche sich in Alkohol oder Benzol in der Hitze leicht, in der Kälte ziemlich leicht, in siedendem Wasser mässig, in kaltem schwer lösen; verdünnte Aetzlaugen und verdünnte Mineralsäuren nehmen sie spielend, nicht aber Ammoniak, Soda oder Essigsäure auf; die alkalische Lösung giebt auch bei reichlichem Ueberschuss an Natron die Base grossentheils bei einmaligem Durchschütteln an Aether ab. Das Chlorhydrat ist ziemlich schwer löslich, sodass es aus 5 procent. Salzsäure leicht abscheidbar ist. — Analyse der Base:

1. 0,1460 Grm. gaben 0,3516 Grm. CO_2 und 0,0981 Grm. H_2O.
2. 0,1777 Grm. gaben 0,4294 Grm. CO_2 und 0,1174 Grm. H_2O.
3. 0,1083 Grm. gaben bei 15° und 733 Mm. 16,4 Ccm. N.[1])

Berechnet für $C_6H_2(CH_3)_2\begin{cases}NH_2\\CH{:}NOH\end{cases}$:		Gefunden:		
		1.	2.	3.
C	65,85	65,68	65,90 %	—
H	7,32	7,47	7,34 „	—
N	17,07	—	—	17,14 %.

Weder Silbernitrat noch Sublimat bewirkt in der wässrigen Lösung des Oxims eine Ausscheidung; Chlorkalk veranlasst eine minimale, durch Essigsäure sich nicht verändernde Gelbfärbung, Fehling's Reagens beim Kochen eine schmutzig olivgrüne Fällung.

Die salzsaure Lösung[2]) der Base scheidet mit m-Nitrobenzaldehyd ein aus Alkohol in schwefelgelben, bei 179°—180° schmelzenden Nädelchen krystallisirendes Condensationsprodukt ab; auf Zusatz von Formaldehyd färbt sie sich tief eigelb, um bei nachherigem Hinzufügen von Natronlauge zu Citronengelb abzublassen.

Interessant ist die Wirkungsweise des Natriumnitrits; giebt man dasselbe zur salzsauren Lösung des Amidooxims, so fällt — scheinbar sofort — ein krystallinischer, gelber Nieder-

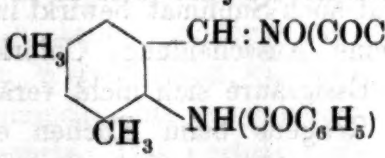
[1]) Das Stickstoffvolumen wurde stets über 25 procent. Kalilauge abgelesen. Die Barometerangaben sind immer corrigirt.

[2]) Mit eben hinreichender Menge verdünnter Säure hergestellt.

schlag aus, welcher unten als Dimethylindiazonoxim genauer beschrieben wird. Duch Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen liess sich nachweisen, dass dieser Körper ein secundäres Reactionsprodukt ist, welches sich mit rapider Geschwindigkeit aus dem zunächst entstehenden Diazoniumsalz des dimethylirten Orthoamidobenzaldoxims bildet. Der Nachweis wird zweckmässig auf folgendem, übrigens auch nicht unter allen Umständen sicher zum Ziel führenden Wege erbracht: man stellt in eine mit verdünnter, alkalischer α-Naphtollösung beschickte Porzellanschale ein Reagenzrohr, in welchem sich die salzsaure Lösung des Amidooxims befindet; durchstösst man den Boden dieses Rohres mit einem an seinem Ende mit Nitritlösung befeuchteten Glasstab, so macht sich das im ersten Moment entstehende Diazoniumsalz durch eine sehr intensive, aber blitzschnell wieder verschwindende Röthung[1]) bemerkbar.

Orthoamidobenzaldoxim verhält sich analog gegenüber salpetriger Säure, nur ist das gelbe (noch in Untersuchung befindliche) Condensationsprodukt in diesem Falle amorph und sehr zur Verharzung geneigt.

Dibenzoyl-m-m-Dimethyl-o-Amidobenzaldoxim,



0,55 Grm. Dimethylamidobenzaldoxim werden mit 20 Ccm. 5 procent. Kalilauge und 0,95 Grm. portionsweise hinzugesetztem Benzoylchlorid bis zum Verschwinden des Geruchs von letzterem und dann nochmals mit 6 Ccm. 10 procent. Kalis und 0,4 Grm. Chlorid geschüttelt. Der weisse, körnige Niederschlag (Schmelzp. 113°—143°) verwandelte sich bei mehrmaliger Krystallisation aus Benzol-Petroläther und aus Alkohol in concentrisch gruppirte, bei 142°—142,5° schmelzende, in Säuren und Alkalien unlösliche Nadeln, während andere, in

[1]) Dies schnelle Verschwinden der Azofärbungen ist sehr merkwürdig; auch die dunkelrothe Farbe, die beim Zusatz alkalischen α-Naphtols zur Diazolösung des gewöhnlichen o-Amidobenzaldoxims entsteht, verblasst nach einigen Minuten zu hellem Rothbraun.

beträchtlicher Menge miterzeugte Substanzen in den Mutterlaugen verblieben.

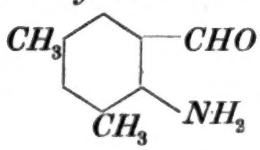
Analyse:

1. 0,1295 Grm. gaben, bei 100° getrocknet, 0,3519 Grm. CO_2 und 0,0653 Grm. H_2O.

2. 0,1347 Grm. gaben bei 14° und 774 Mm. (corr.) 8,7 Ccm. N.

Berechnet für $C_6H_2(CH_3)_2\begin{matrix}CH{:}NOCOC_6H_5\\NH.COC_6H_5\end{matrix}$:		Gefunden: 1.	2.
C	74,20	74,11 %	—
H	5,38	5,60 „	—
N	7,53	—	7,79 %.

Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Dimethylorthoamidobenzaldoxim. Dimethylorthoamidobenzaldehyd,



Durch eine Lösung von 1 Grm. Aldoxim in 45 Ccm. Wasser und 0,73 Grm. concentrirter Schwefelsäure (1 Mol. =0,64 Grm.) wurde ein Dampfstrom geleitet, bis das Destillat etwa 700 Ccm. betrug; anfangs gingen gelbe Oeltröpfchen, später eine klare, schwach gelbe Flüssigkeit über; der Geruch derselben erinnerte unverkennbar an den des Orthoamidobenzaldehyds. Der Destillationsrückstand enthielt ausser (0,12 Grm.) durch Soda ausfällbarem, unverändertem Dimethylamidobenzaldoxim reichliche Mengen Hydroxylamin, an seinen bekannten Eigenschaften leicht erkennbar.

Das Destillat erstarrte, als es unter beständigem Reiben der Oeltröpfchen bis zur Eisabscheidung gekühlt wurde, zu einer gelben Krystallmasse vom Schmelzp. 48°—50°, welche 0,5 Grm. betrug und fast chemisch reinen Dimethylamidobenzaldehyd darstellt; dem Filtrat liessen sich durch Ausäthern noch geringe Mengen desselben Körpers neben etwas unverändertem Oxim[1]) entziehen; letzteres kann bei seiner Schwerlöslichkeit in Petroläther leicht abgetrennt werden. Für den Wiederholungsfall dürfte sich die Anwendung einer grösseren

[1]) Auch Orthoamidobenzaldoxim ist, wovon wir uns überzeugten, mit Dampf (sehr langsam) flüchtig.

Menge Schwefelsäure empfehlen, um die Hydrolyse vollständig zu machen.

Nebenprodukte waren nicht auffindbar; die Reaction verläuft fast quantitativ.

Symm. Dimethylorthoamidobenzaldehyd krystallisirt aus Petroläther, worin er in der Wärme spielend löslich ist, bei starker Abkühlung in prächtig leuchtenden, citronengelben, feinen Nädelchen vom Schmelzp. 48°—49°, ist in Alkohol äusserst leicht, in Wasser schwierig löslich und neigt so zur Ueberschmelzung, dass er in der Regel erst nach Einsaat eines gleichartigen Kryställchens erstarrt.

1. 0,1553 Grm. — vacuumconstant — gaben 0,4120 Grm. CO_2 und 0,1057 Grm. H_2O.

2. 0,1399 Grm. gaben bei 12° und 763 Mm. (corr.) 11,05 Ccm. N.

Berechnet für $C_6H_2(CH_3)_2\begin{cases}NH_2\\CHO\end{cases}$:		Gefunden:	
		1.	2.
C	72,48	72,35	—
H	7,38	7,56	—
N	9,40	—	9,46 %.

Im Hinblick auf die Farblosigkeit des Orthoamidobenzaldehyds ist die gelbe Farbe der Krystalle des Dimethylhomologen auffallend, ein Unterschied, welchem indess insofern keine grosse Bedeutung beizulegen ist, als beide Aldehyde in gelöstem und in geschmolzenem Zustand gelb sind, das Dimethylprodukt übrigens intensiver als das andere. Die gelben, wässrigen Lösungen beider entfärben sich auf Zusatz von Mineralsäuren in Folge von Salzbildung; diese Salze werden durch Wasser theilweise hydrolytisch dissociirt, wie die Dampfflüchtigkeit beider Aldehyde aus salz- oder schwefelsaurer Lösung zeigt.

Dimethylamidobenzaldehyd löst sich nach kurzem Schütteln farblos in Natriumbisulfitsolution auf, um auf Zusatz von Soda in Form einer dicken, gelblichen Emulsion wieder auszufallen. Durch eine Spur concentrirter Salzsäure wird er zuerst orange gefärbt, um sich alsbald farblos aufzulösen. Er ist gegen Säuren sehr viel weniger empfindlich als der Orthoamidobenzaldehyd.

Die Lösung des Dimethylamidobenzaldehyds in verdünnter Salzsäure lässt sich in normaler Weise diazotiren; die mit den

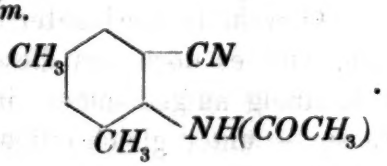
2 Naphtolen oder mit Resorcin erzielbaren, intensiv rothen Kuppelungsfarben verblassen beim Umschwenken äusserst rasch zu schwachem Gelb oder Orange. Aehnlich verhält sich Orthoamidobenzaldehyd, nur dass die Azofärbungen sich bei diesem etwas länger erhalten.[1])

Fehling's Reagens wird auch beim Kochen nicht reducirt, wohl aber ammoniakalische, mit etwas Aetzkali versetzte Silbersolution unter Spiegelbildung. Sublimat bringt weder in der wässrigen, noch in der salzsauren Lösung eine Fällung hervor.

Beim Erwärmen mit Acetaldehyd und verdünnter Lauge entsteht eine Base (jedenfalls Dimethylchinolin) von intensivem, an Chinolin erinnerndem Geruch.

Hydroxylamin erzeugt das oben beschriebene Oxim vom Schmelzp. 170,5°—171°, Phenylhydrazin in Eisessiglösung ruft eine Ausscheidung hervor, welche aus erkaltendem Alkohol in weissen, bei 142°—143° schmelzenden Nädelchen krystallisirt und — nach ihrer Unlöslichkeit in Mineralsäuren zu urtheilen — nicht das normale Hydrazon zu sein scheint. Der Eine von uns (Weiler) ist mit ihrer Untersuchung beschäftigt.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Dimethylorthoamidobenzaldoxim.

Orthoacetamidomesitylensäurenitril, 

1,2 Grm. dimethylirtes Amidobenzaldoxim und 3,5 Grm. Essigsäureanhydrid wurden Anfangs schwach erwärmt und dann noch etwa 6 Minuten lang im Sieden erhalten. Die beim Erkalten ausgeschiedene Masse, durch dreimaliges Einkochen mit je 10 Ccm. absolutem Alkohol, zum Schluss durch kurzes Erhitzen auf siedendem Wasserbad in flacher Schale vom Lösungsmittel befreit, wurde in wenig warmem Alkohol auf-

[1]) Noch unbeständiger sind die Kupplungsfarben, die mit der Lösung des diazotirten Dimethylamidobenzaldoxims erhalten werden. Die Ursache dieser Entfärbungen untersuchte der Eine von uns (Weiler) mit Herrn Kobylinsky.

genommen und nach Filtration geringer Mengen eines grünlich blauen Niederschlags durch Abkühlung zur Krystallisation gebracht. Die so erhaltenen, noch schwach grünlich gefärbten Nadeln waren nach einmaligem Umlösen aus 80 Ccm. Benzol rein weiss und schmolzen constant bei 196,5°—197,5°. Ausbeute 0,6 Grm., zu welchen durch Verarbeitung der Mutterlauge noch weitere 0,12 Grm. hinzukamen.

1. 0,1689 Grm. gaben, bei 100° getrocknet, 0,4340 Grm. CO_2 und 0,0993 Grm. H_2O.

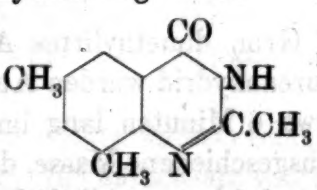
2. 0,1405 Grm. gaben bei 12,5° und 774 Mm. (corr.) 17,4 Ccm. N.

	Berechnet für $C_6H_2(CH_3)_2(CN)NH.COCH_3$:	Gefunden: 1.	2.
C	70,21	70,08 %	—
H	6,38	6,53.	—
N	14,89	—	15,02 %.

Aus den allerletzten Mutterlaugen liessen sich 0,3 Grm. eines anderen, gegen 150° schmelzenden Reactionsprodukts isoliren, welches nicht untersucht wurde. Uebrigens war auch sogenannter Acetamidgeruch wahrnehmbar.

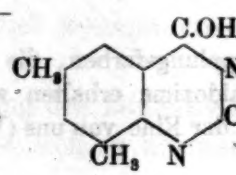
Orthoacetamidomesitylensäurenitril ist in Alkohol sehr leicht, in Wasser, heissem Benzol und Aether schwer, in kaltem Benzol sehr schwer löslich. Es reagirt weder mit Silbernitrat, noch mit Sublimat, noch mit Phenylhydrazin in merkbarer Weise.

Obwohl in verdünnter Salzsäure und in Kalilauge unlöslich, wird es doch von diesen Solventien nach kurzem Kochen vollständig aufgenommen, indem es durch solche Behandlungsweise — unter gleichzeitiger Anhydrisirung — zu

Trimethylchinazolon,  [1])

verseift wird. Dasselbe kann aus der mineralsauren Lösung durch Soda, aus der ätzalkalischen durch Kohlensäure abgeschieden werden.

---

[1]) resp.  .

Zum Zweck seiner Darstellung werden 0,4 Grm. Acetamidomesitylensäurenitril mit 10 Ccm. 10procent. Kalilauge unter häufigem Umschütteln $1^3/_4$ Stunden lang auf dem Wasserbad erwärmt. Das durch Kohlendioxyd in weissen Flocken ausgefällte Chinazolon krystallisirte aus erkaltendem Alkohol in feinen, weissen Nädelchen vom Schmelzp. 271,5°—272,5°. Bildung von Nebenprodukten war nicht zu beobachten.

1. 0,1652 Grm. gaben, bei 100° getrocknet, 0,4235 Grm. CO_2 und 0,1014 Grm. H_2O.

2. 0,0944 Grm. gaben bei 13° und 766,5 Mm. (corr.) 11,95 Ccm. N.

	Berechnet für $C_{11}H_{12}N_2O$:	Gefunden: 1.	2.
C	70,21	69,92 %	—
H	6,38	6,82 „	—
N	14,89	—	15,18 %.

Trimethylchinazolon, beim Erhitzen in prächtigen Nadeln sublimirend, ist in Alkohol ziemlich leicht, in Benzol etwas schwer und in kaltem Wasser nur wenig löslich. Verdünnte Salzsäure oder Aetzlauge nehmen es bereits in der Kälte spielend auf; das Chlorhydrat scheidet sich bei Anwendung 5procent. Säure in krystallisirter Form aus, um auf Wasserzusatz in Lösung zu gehen. Verdünnte Essigsäure oder Soda lösen nicht.

Das Chloroplatinat fällt als schwerer, gelber Niederschlag, welcher beim Kochen in Lösung geht, um beim Abkühlen in Form orangegelber, kurzer Prismen auszukrystallisiren, die bei 345° zwar schwarz geworden, aber noch nicht geschmolzen sind.

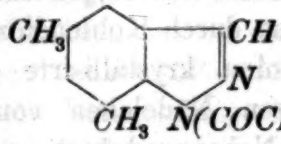
Bichromat scheidet aus der salzsauren Lösung des Chinazolons gelbe, krystallinische Flocken ab, welche beim Sieden in Lösung gehen und in der Kälte in gelben Nädelchen wieder erscheinen.

Die Eigenschaften des Trimethylchinazolons, auf welches weder Phenylhydrazin noch Hydroxylamin — in der üblichen Weise zur Reaction gebracht — sichtbar einwirken, entsprechen genau dem Charakter der von Weddige[1]) beschriebenen Chinazolone.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **31**, 124 und **36**, 143.

Einwirkung Beckmann'scher Mischung auf Dimethylortho-amidobenzaldoxim.

Dimethylacetisindazol, 

.

Eine ohne Erwärmen hergestellte Lösung von 0,45 Grm. Aldoxim in 1,5 Grm. Acetanhydrid und 6 Grm. Eisessig wurde bei 0° mit Salzsäuregas gesättigt und im verschlossenen Gefäss 4 Tage lang bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Der gelbliche Rohrinhalt, durch ganz kurzes Verweilen auf heissem Wasserbad von der Hauptmenge des gelösten Salzsäuregases befreit und im Vacuumexsiccator bei 15°—20° über Natron vollständig entsäuert, wurde, nachdem er trocken und zur Hauptsache krystallinisch geworden, mit etwas Wasser verrieben, unter Zusatz einiger Tropfen verdünnter Salzsäure kalt in Lösung gebracht und mit concentrirter Sodalösung vorsichtig ausgefällt. Der zunächst ölige, aber sehr rasch zu einer (etwas klebrigen) gelben Masse erstarrende Niederschlag wog, einmal mit Wasser ausgewaschen und getrocknet, 0,4 Grm. Schmelzp. 146,5°—155,5°. Dem Filtrat liessen sich weitere, sehr geringe Mengen durch Benzol entziehen.

Durch Krystallisation aus diesem Solvens, das in der Hitze leicht, in der Kälte mässig löst, liess sich das Reactionsprodukt in die Form schwach gelblicher[1]) Nädelchen vom constanten Schmelzp. 166,5°—168° bringen. In kaltem Alkohol ist es spielend leicht, in Wasser mässig löslich.

0,1003 Grm. — vacuumconstant — gaben bei 11° und 778 Mm. (corr.) 12,4 Ccm. N

	Berechnet für $C_{11}H_{12}N_2O$:	Gefunden:
N	14,89	15,16 %.

Die wässrige Lösung, welche beim Erwärmen einen schwachen (nicht recht sicher wahrnehmbaren) süsslichen Geruch[2]) zeigt, schmeckt ebenso wie diejenige des Iz-Methylacetisindazols, welches Herr Prof. Auwers uns für Vergleichszwecke freundlichst übersandte, intensiv bitter. Sublimat erzeugt

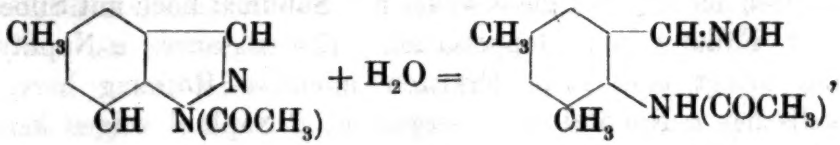
[1]) An sich ist der Körper jedenfalls gänzlich farblos.

[2]) Vergl. besonders Auwers, Ber. 29, 1264—1266.

in derselben, wenn sie hinreichend concentrirt ist, einen dicken, schwach gelblichen, körnigen, in der Hitze sich lösenden Niederschlag; Silbernitrat eine schwache, weisse, beim Erwärmen sich schwärzende Fällung.

Kalte, verdünnte Salzsäure nimmt Dimethylacetisindazol sofort auf, um es auf Zusatz verdünnter Kalilauge wieder abzuscheiden. Erwärmt man die Base mit letzterer einige Zeit, so färbt sie sich zunächst rothorange, und geht allmählich vollständig in Lösung. Auf Zusatz von Essigsäure fällt nun eine neue, bei etwa 191,5°—192,5° schmelzende, in Wasser schwer lösliche Substanz aus, welche aus verdünntem Alkohol bei längerem Reiben in mikroskopischen Kryställchen herauskommt. Ihre concentrirte, wässrige, ganz geschmacklose Lösung wird durch Sublimat nicht gefällt. Verdünnte Kalilauge nimmt sie leicht auf und scheidet sie auf Salzsäurezusatz wieder ab.

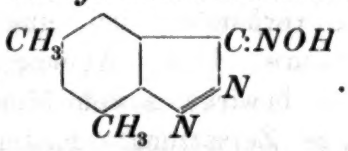
Ob diese alkalilösliche und säureunlösliche Substanz, was nicht unwahrscheinlich ist, das acetylirte Dimethyl-o-amidobenzaldoxim repräsentirt[1]), entstanden im Sinne der Gleichung:



konnte wegen Substanzmangel leider nicht festgestellt werden.[2])

Einwirkung salpetriger Säure auf Dimethylorthoamidobenzaldoxim.

Oxim des Dimethylindiazons,



1,22 Grm. Oxim, gelöst in 16 Ccm. 2 1/2 procent. Salzsäure (1,5 Mol.), werden bis zur bleibenden Bläuung von Jodkaliumstärkepapier unter Abkühlung diazotirt, wozu annähernd 0,62 Grm. Natriumnitrit (1 Mol.) erforderlich war. Der sofort ausfallende, dicke, gelbe Niederschlag — von gleichem

[1]) A. a. O.

[2]) Bei dieser Gelegenheit sei beiläufig erwähnt, dass zur Ausführung sämmtlicher in dieser Abhandlung beschriebener Versuche nur 8,5 Grm. Dimethylamidobenzaldoxim zur Verfügung standen.

Gewicht wie das für den Versuch benützte Oxim — wurde nach gründlichem Auswaschen mit Wasser aus heissem Benzol umkrystallisirt, welches ihn beim Erkalten in feinen, concentrisch oder fächerförmig angeordneten, citronengelben Nadeln vom constanten Schmelz- und Zersetzungsp.[1]) 181,5°—182,5° absetzte. Aus Alkohol, worin er schon in der Kälte leicht löslich ist, erschien er in ähnlichen Formen. Da die Mutterlaugen nur das nämliche Produkt lieferten, ist dasselbe quantitativ entstanden.

1. 0,1591 Grm. — vacuumconstant — gaben 0,3591 Grm. CO_2 und 0,0763 Grm. H_2O.

2. 0,1208 Grm. gaben bei 13° und 771 Mm. (corr.) 24,2 Ccm. N

	Berechnet für $C_9H_9N_3O$:	Gefunden: 1.	2.
C	61,71	61,56	—
H	5,14	5,33	—
N	24,00	—	24,15 %.

Das Dimethylindiazonoxim zeigt die Liebermann'sche Reaction nicht[2]) und giebt weder mit Sublimat noch mit Silbernitrat Fällung von Doppelsalzen. Eisessigsaures α-Naphtylamin bringt erst beim Erhitzen intensive Röthung hervor; alkalisches α-Naphtol und essigsaures β-Naphtol zeigen keine Farbenerscheinungen.[3])

Frisch gefällt, löst es sich sowohl in verdünnter Lauge (mit tiefgelber Farbe) wie in verdünnter Schwefelsäure bereits in der Kälte auf, wenn die Solventien in hinreichendem Ueberschuss vorhanden sind; aus diesen Lösungen wird es durch Essigsäure, bezw. Ammoniak wieder abgeschieden. Beim Kochen bewirken sowohl Mineralsäuren, wie Aetzlaugen[4]) vollständige Zersetzung. Erstere verwandeln das Oxim in ein Gemisch von Hydroxylamin, Dimethyl-o-amidobenzaldehyd und Dimethylsalicylaldehyd.

---

[1]) Bei langsamem Erhitzen liegen Schmelz- und Zersetzungspunkt niedriger.

[2]) Wir erwogen anfangs die Möglichkeit, dass es ein Nitrosamin ist.

[3]) Vergl. Chem.-Zeit. 1897, 651.

[4]) Ueber die sehr eigenthümliche Wirkungsweise der letzteren, deren Studium noch nicht beendet ist, werde ich später Mittheilung machen. Bamberger.

Zerlegung des Dimethylindiazonoxims durch Säuren.

Dimethyl-o-amidobenzaldehyd, $C_6H_2(CH_3)_2\begin{cases}CHO\\CH_2\end{cases}$ **und**

Dimethylsalicylaldehyd, $C_6H_2(CH_3)_2\begin{cases}CHO\\OH\end{cases}$.

0,75 Grm. Oxim wurden mit 50 Ccm. Wasser einige Zeit unter Rückfluss gekocht und dann im Dampfstrom destillirt, wobei reichliche Mengen eines fast farblosen Oeles übergingen. Da der hinreichend concentrirte Kolbenrückstand indess noch unverändertes Ausgangsmaterial in gelben Krystallen abschied, wurde die Destillation nach Hinzufügung von 10 Ccm. verdünnter Schwefelsäure fortgesetzt.

Der von etwas Harz durch Filtration befreite Dampfrückstand enthielt reichliche Mengen Hydroxylamin, dessen Anwesenheit in üblicher Weise mit Fehling's Lösung, Sublimat und Alkali etc. leicht zu constatiren war. Das Destillat bestand aus der Emulsion eines in Wasser etwas löslichen, gelblichen Oeles, das wir anfangs für eine einheitliche Substanz hielten und daher in einer Weise verarbeiteten, welche nicht gerade zweckmässig ist und im Wiederholungsfalle sicherlich vereinfacht werden könnte. Wir verfuhren in folgender Weise

Alle dampfflüchtigen Produkte wurden durch Erwärmen mit Kalilauge und Hydroxylamin in ihre Oxime verwandelt und diese durch die eben nöthige Menge Essigsäure als weisser, direct bei 163,5°—165,5° zu einer dunkelrothen Flüssigkeit schmelzender Niederschlag ausgefällt. Während zweimaliges Krystallisiren aus Alkohol wirkungslos war, erhöhte sich der Schmelzpunkt bei Anwendung von Benzol-Petroläther auf 170,5°—171°, um bei dieser Temperatur constant zu bleiben. Die so erhaltenen weissen, seideglänzenden Nadeln erwiesen sich in jeder Beziehung mit dem Oxim des Dimethyl-o-amidobenzaldehyds identisch.

Analyse:

0,1162 Grm. gaben 0,2819 Grm. CO_2 und 0,0845 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_6H_2(CH_3)_2\begin{cases}CH{:}NOH\\NH_2\end{cases}$:		Gefunden:
C	65,85	66,16 %
H	7,32	8,08 „.

In dem ursprünglichen Dampfdestillat ist damit die Gegenwart vom Dimethyl-o-amidobenzaldehyd einwandsfrei festgestellt; von seinem Oxim konnten insgesammt 0,35 Grm. isolirt werden.

Der Inhalt der Mutterlaugen desselben wurde mit denjenigen Substanzen vereinigt, welche durch Aetherextraction des Filtrats vom Roh-Oxim (s. oben) gewinnbar waren, mit verdünnter Kalilauge schwach erwärmt, wieder abgekühlt und in überschüssige doppelt normale Salzsäure[1]) gegossen, wobei ein Niederschlag ausfiel, der — ein Mal aus wässrigem Alkohol und zwei Mal aus Benzol-Petroläther krystallisirt — die Form langer (ganz schwach röthlich gefärbter) Nadeln vom constanten Schmelzp. 138,5°—139,5° annahm. Die mit nur minimalen Substanzmengen ausgeführte Stickstoffbestimmung ergab:

0,0480 Grm. — vacuumconstant — lieferten bei 12° und 747,5 Mm. corr.) 3,8 Ccm. N.

	Berechnet für $C_6H_3(CH_3)_2\begin{cases}CH{:}NOH\\OH\end{cases}$:	Gefunden:
N	8,48	9,30 %.

Dass in diesem alkalilöslichen und säureunlöslichen Körper thatsächlich das Oxim des Dimethylsalicylaldehyds vorlag, ergiebt sich — wie uns scheint, mit Sicherheit — aus der Verarbeitung sämmtlicher, noch verbleibender Mutterlaugenprodukte. Dieselben lieferten, mit verdünnter Schwefelsäure (1:30) destillirt, ein helles, leichtflüchtiges, in heissem Wasser lösliches Oel, welches in Kalilauge aufgenommen und, nachdem eine nichtsaure Beimengung (s. unten) durch Aetherextraction entfernt war, mit Säure wieder ausgeschieden wurde. Bei etwa 15° erstarrte es zu weissen Nadeln. Es löste sich in kochendem Wasser auf, roch ähnlich wie Salicylaldehyd, wurde von verdünnter Kalilauge sofort mit tiefgelber Farbe aufgenommen — kurz zeigte im Wesentlichen die bekannten Eigenschaften des Salicylaldehyds. Hydroxylamin entfärbte die alkalische Lösung; beim Ansäuern fiel ein weisses Oxim vom Schmelzpunkt 138,5°—139,5° aus, identisch mit demjenigen, dessen Stickstoffbestimmung oben mitgetheilt ist.

---

[1]) In der salzsauren Lösung fanden sich weitere, durch Soda fällbare Mengen Dimethylamidobenzaldoxim.

Die erwähnte „nichtsaure Beimengung“ (s. oben) hinterblieb nach dem Abdestilliren des Aethers als farbloses, in kochendem Wasser lösliches, in verdünnter Salzsäure und Kalilauge unlösliches Oel, welches bei der Behandlung mit Hydroxylamin ein aus Benzol-Petroläther in weissen Nadeln vom Schmelzp. 99°—100,5° krystallisirendes Oxim ergab. Die Natur desselben musste leider wegen Substanzmangel (wir konnten nicht einmal bis zur Schmelzpunktconstanz umkrystallisiren) unaufgeklärt bleiben.

Anhang I.

Weitere Reductionsprodukte des o-Nitro-m-m-Dimethylphenylnitromethans (arom.-aliphat. Dinitromesitylens), welche bei Anwendung absoluten Alkohols entstehen.

Der in der Ueberschrift bezeichnete Körper (20 Grm.) wurde mit käuflichem absolutem Alkohol (400 Ccm.) übergossen, auf $-10°$ abgekühlt und langsam portionsweise mit 4procent. Natriumamalgam (500 Grm., in Form bohnengrosser Stücke) unter fortwährendem, kräftigem Schütteln in einer Eis-Kochsalzmischung versetzt. Die Temperatur schwankte dabei zwischen $-5°$ und $0°$. Die schwach gelbe Flüssigkeit färbte sich im Verlauf der Reduction zunächst schwarzbraun[1]), indem das anfangs grösstentheils suspendirte Nitroprodukt allmählich in Form des Natriumsalzes in Lösung ging; gegen Ende hellte sich die Flüssigkeit wieder auf unter gleichzeitiger Absonderung einer weissen, von der Bildung der schwer löslichen Base (s. unten) herrührenden Emulsion. Nach Zusatz der letzten Partikel des Amalgams wurde noch weiter geschüttelt bis zur völligen Verflüssigung desselben. Da die Lösung sich beim Oeffnen des Gefässes durch den Luftzutritt bräunte, wurde das Schütteln nach Hinzufügung weiterer 40 Grm. Amalgam so lange ($^1/_2$ Stunde lang) bei $0°$ bis $+10°$ fortgesetzt, bis diese Erscheinung ausblieb. Nach weiterem zweistündigem, ohne Kühlung ausgeführtem Agitiren auf der Maschine wurde die schwach gelbliche, alkoholisch-alkalische Emulsion, in welcher

[1]) Wohl in Folge der Bildung eines Zwischenprodukts. Der Dinitrokörper löst sich tief gelb im Alkoholat auf. — Bei Anwendung 95procentigen Alkohols verläuft die Reduction viel schneller.

Ammoniak deutlich nachweisbar war, vom Quecksilber getrennt, in ein Liter eiskalten Wassers gegossen und so lange bei 0° mit Kohlensäure behandelt (ca. 36 Stunden), bis der entstehende Niederschlag nicht mehr zunahm. Erfolgte auf Zusatz von Wasser noch Trübung, so wurde von diesem noch hinzugesetzt und dann filtrirt.

A) Der Niederschlag, theils während der Reduction, theils beim Eingiessen der alkoholischen Emulsion in Wasser und während des nachfolgenden Kohlendioxydeinleitens entstanden, wurde erst mit kalter, dann mit heisser verdünnter Salzsäure extrahirt, wodurch etwas Harz entfernt wurde; weitere Mengen des letzteren schieden sich beim Verdünnen der sauren Auszüge mit Wasser aus. Als diese unter Eiskühlung und Schütteln in überschüssige 30 procent. Natronlauge gegossen wurden, fiel ein Gemenge von Basen, welches mit den entsprechenden Antheilen von B) (s. unten) vereinigt wurde.

Das alkalische Filtrat, unter guter Kühlung erst mit concentrirter Salzsäure bis zu beginnender Trübung, dann mit Eisessig bis zur sauren Reaction versetzt, schied einen Niederschlag ab, der ebenfalls mit dem correspondirenden von B) gemeinsam weiter verarbeitet wurde.

B) Das Filtrat von A) wurde ausgeäthert; der Aetherextract, zur Entfernung des Alkohols wiederholt mit Wasser gewaschen, gab seine basischen Substanzen (Ba) bei viermaligem Durchschütteln an verdünnte Salzsäure ab, während die nichtbasischen (Bb) zurückblieben.

Erstere unterwarf man, nachdem die salzsaure Schicht durch einen Luftstrom von gelöstem Aether befreit war, der unter A) oben angegebenen Behandlungsweise, wodurch alkalilösliche und alkaliunlösliche Basen getrennt wurden. Die letzteren liessen sich noch weiter dadurch reinigen, dass man sie in wenig verdünnter Salzsäure löste, von etwas Harz filtrirte und in überschüssige 30procent. Natronlauge goss; damit waren die letzten Reste alkalilöslicher Basen entfernt.

Bb — die ätherische, von der salzsauren Schicht abgehobene Lösung — schüttelte man mit Kalilauge; bei dieser Procedur sonderten sich einmal[1]) wenig scharlachrothe, feine,

[1]) Dieser Farbstoff liess sich im Wiederholungsfalle nicht mehr beobachten.

glänzende Nadeln vom Schmelzp. 245° ab, welche sich in englischer Schwefelsäure himmelblau lösten und vermuthlich einen durch Reduction des Dinitromesitylens entstandenen Azofarbstoff darstellten. Die Kalilauge nahm Mesitylensäure auf, die sich — wie wir öfters beobachteten — durch längeres Einleiten von Kohlensäure aus ihrer alkalischen Lösung theilweise ausfällen lässt und daher in den Antheil Bb übergegangen war.

Der mit der Lauge erschöpfend behandelte Aetherextract Bb hinterliess geringe Mengen brauner, in Benzol spielend löslicher und aus Ligroïn gut krystallisirender Nädelchen vom Schmelzp. 115°—124°, welche sich in verdünnter Salzsäure lösten und eine offenbar sehr schwache Base repräsentirten. Versuche zu ihrer Aufklärung mussten wegen Substanzmangel unterbleiben.

C) Die Lösung von Natriumbicarbonat, welche nach Entfernung von A und B (s. oben) hinterblieb, lieferte ausser etwas Mesitylensäure lediglich Harz und zwar in beträchtlicher Menge.

Die alkalilöslichen Basen,

durch Essigsäure ausgefällt, bestanden lediglich aus dem vorher beschriebenen Dimethyl-o-amidobenzaldoxim vom Schmelzpunkt 170°—171°.

Die alkaliunlöslichen Basen,

deren Schmelzpunkte innerhalb 80°—240° lagen, wurden so lange mit siedendem Alkohol extrahirt, als das beim Concentriren des Filtrats Ausfallende noch unter 180° schmolz. Der Rückstand, Schmelzp. 240°—250°, liess sich durch Krystallisation aus kochendem Amylalkohol (auf 1 Grm. ca. 200 Ccm.) in die Form kleiner, weisser, glänzender Blättchen vom constanten Schmelzp. 260° [1]) bringen.

Die äthylalkoholische Lösung schied beim Concentriren zunächst noch geringe Mengen der nämlichen, hoch schmelzenden Base, bei weiterem Einengen aber weisse, feine, concentrisch

[1]) Dieser Schmelzpunkt ergab sich, als die Substanz in das auf 240° vorgeheizte Bad gebracht wurde.

gruppirte Nadeln aus, deren Schmelzpunkt innerhalb 133° bis 147° lag.

Die Säuren,

in kochendem Wasser gelöst und von etwas Harz filtrirt, liessen sich durch Dampfdestillation in 2 Theile zerlegen. Die aus dem Dampfdestillat mittels Aether extrahirte Partie ergab nach Behandlung mit Zinn und Salzsäure reine Mesitylensäure vom Schmelzp. 166°—167°, deren Entstehung aus arom.-aliphat. Dinitromesitylen recht eigenthümlich ist. Man isolirte durchschnittlich etwa 0,5 Grm.

Der Destillationsrückstand enthielt eine stickstoffhaltige Säure, indess in so geringer Menge, dass von näherer Untersuchung Abstand genommen werden musste.

Neben sehr beträchtlichen Harzmengen entsteht als Hauptprodukt das Gemenge der oben erwähnten alkaliunlöslichen Basen, deren Quantität grossen Schwankungen unterworfen ist. Bei sorgfältigem Ausschluss von Wasser und bei Innehaltung einer unter 0° liegenden Temperatur scheint wenig, oder auch gar kein Dimethylamidobenzaldoxim zu entstehen; in einem derartigen Fall waren beispielsweise nur 0,2 Grm. aus 20 Grm. Dinitromesitylen gebildet, während sich von der obenerwähnten hochschmelzenden Base 1,6 Grm., von der niedriger schmelzenden 0,5—1 Grm. isoliren liessen.

Die Base vom Schmelzpunkt[1]) *260°* $\left[C_6H_2\begin{matrix}(CH_3)_2\\(CH_4NO)\end{matrix}\right]_x$

ist in heissem Amylalkohol schwer, in kaltem fast gar nicht löslich. Von Nitrobenzol und besonders von Anilin und Phenol wird sie, zumal in der Hitze, leicht aufgenommen. In Xylol ist sie auch bei Siedetemperatur recht schwer löslich; Aceton, Chloroform, Essigäther, Alkohol nehmen nur minimale Mengen auf. Sie krystallisirt stets in weissen, atlasglänzenden Blättchen.

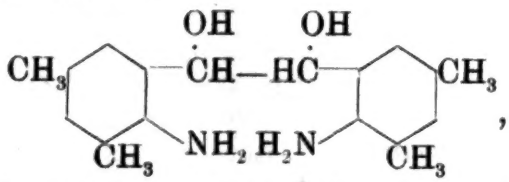
1. 0,1829 Grm. gaben 0,4843 Grm. CO_2 und 0,1343 Grm. H_2O.
2. 0,1307 Grm. gaben 0,3456 Grm. CO_2 und 0,0958 Grm. H_2O.
3. 0,1223 Grm. gaben bei 18° und 727,5 Mm. 10,2 Ccm. N.

---

[1]) A. a. O.

	Berechnet für $C_9H_{12}NO$:	Gefunden: 1.	2.	3.
C	72,00	72,22	72,11 %	—
H	8,00	8,16	8,14 „	—
N	9,33	—	—	9,25 %.

In welcher Weise die Formel $(C_9H_{12}NO)_x$ aufzulösen ist, ob etwa in die Zeichen



vermochten wir wegen Materialmangels nicht festzustellen. Dass die Base primär ist, scheint ihre Diazotirbarkeit zu beweisen; es gelang nicht, den in amorphen, braunrothen Flocken ausfallenden β-Naphtolfarbstoff in gut krystallisirte Form zu bringen.

Die Base reducirt Fehling's Lösung nicht; ihre salzsaure Lösung wird durch p-Nitrodiazobenzolnitrat erst auf Zusatz von Natriumacetat gefällt; der dicke, gelbe Niederschlag, spielend in Alkohol löslich, wird mit tiefrother Farbe von wässriger Natronlauge aufgenommen und dürfte eine Diazoamidoverbindung sein.

Die Base vom Schmelzpunkt 133°—147,5°

scheidet sich aus Wasser, Alkohol oder Aceton in weissen, glänzenden Nadeln ab, dagegen aus Benzol, Chloroform, Essigäther und Petroläther, Schwefelkohlenstoff oder Ligroin als gallertige, hydrogeler Kieselsäure täuschend ähnliche Masse. Die sauerstoffhaltigen, bezw. hydroxylführenden Medien scheinen demnach die Ausscheidung der krystallisirten Form zu begünstigen. Trotz des ausgezeichneten Krystallisationsvermögens dieser eigenthümlichen Substanz war es nicht möglich, sie in einen Zustand zu bringen, in welchem sie einen scharfen Schmelzpunkt gezeigt hätte. Auch nach noch so oft wiederholtem Umkrystallisiren aus verschiedenen Solventien lag derselbe stets unscharf innerhalb der Grenzen 133°—147,5°. Dementsprechend zeigten die mit Präparaten verschiedener Herkunft erzielten Analysenergebnisse nicht unerhebliche Differenzen:

1. 0,1138 Grm. gaben 0,3002 Grm. CO_2 und 0,0872 Grm. H_2O (im Vacuum bei 15° constant).

2. 0,1274 Grm. gaben 0,3280 Grm. CO_2 und 0,0954 Grm. H_2O (im Vacuum bei 15° constant).

3. 0,1127 Grm. gaben 0,2976 Grm. CO_2 und 0,0838 Grm. H_2O (bei 100° constant).

4. 0,0884 Grm. gaben bei 14,7° und 732 Mm. 7,15 Ccm. N (im Vacuum bei 15° constant).

	Berechnet für		
	$C_9H_{12}NO$:	$C_9H_{13}NO$:	$C_9H_{11}NO$:
C	72,00	71,52	72,48 %
H	8,00	8,61	7,38 „
N	9,33	9,27	9,40 „.

	Gefunden:			
	1.	2.	3.	4.
C	71,95	70,22	72,02 %	—
H	8,51	8,32	8,26 „	—
N	—	—	—	9,15 %.

Jedenfalls beweisen diese Zahlen, dass die prozentuale Zusammensetzung der Base derjenigen der höher schmelzenden (s. oben) sehr nahe steht, vielleicht sogar mit derselben identisch ist. Sicher ist ferner, dass auf ein Mesitylenradical ein Atom Stickstoff entfällt.

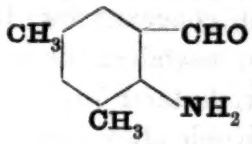
Die wässrige Lösung der (mit Dampf nicht flüchtigen) Base giebt mit Silbernitrat eine schwache, weisse, beim Erhitzen sich schwärzende Trübung, mit Sublimat voluminöse, weisse, beim Kochen sich lösende Flocken. Chlorkalk bewirkt geringe Gelbfärbung, beim Ansäuern mit Essigsäure entsteht eine weisse Trübung. Die wässrig-alkoholische Lösung reducirt Fehling's Lösung erst beim Kochen, sodahaltiges Permanganat momentan schon in der Kälte.

Concentrirte Salzsäure scheidet (in der Kälte) das Chlorhydrat ab, beim Kochen scheint sie zersetzend zu wirken. Gegen Nitrit und gegen p-Nitrodiazobenzol verhält sich die Körper ähnlich wie die höher schmelzende (s. oben).

Um die chemische Natur der beiden alkaliunlöslichen Körper aufzuklären, reichte unser Substanzvorrath nicht aus; immerhin wird die kurze Charakteristik derselben künftigen Beobachtern vielleicht von Nutzen sein.

Anhang II.

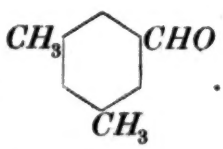
Synthese des Dimethylorthoamidobenzaldehyds,



, aus Mesitylen.

Die Oxydation des Mesitylens zu Dimethylbenzaldehyd erfolgte unter Anwendung von Chromylchlorid nach Étard[1]); bei zwei sorgfältig ausgeführten Versuchen erzielten wir indess erheblich geringere Ausbeuten wie der französische Forscher; neben dem Aldehyd entstanden beträchtliche Mengen Oel, die zwar annähernd den Siedepunkt des Dimethylbenzaldehyds zeigten, aber in Bisulfitlösung unlöslich waren und vermuthlich grossentheils aus Mesitylchlorid bestanden; sie wurden, weil ohne Beziehung zu unserer eigentlichen Aufgabe, nicht untersucht.

Zufriedenstellendere Ausbeuten (50% der Theorie) ergaben sich bei Ueberführung des Mesitylens in Mesitylbromid und nachfolgende Oxydation mittels Chromat oder Bleinitrat; diese Methode dürfte bei Darstellung grösserer Mengen den Vorzug verdienen.

Dimethylbenzaldehyd, 

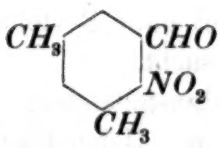
.

13 Grm. Mesitylen, aus dem käuflichen, von König in Leipzig bezogenen Präparat unter Anwendung eines Linnemann'schen Aufsatzes sorgfältig herausfractionirt, wurden in 130 Grm. reinem Schwefelkohlenstoff gelöst und portionenweis innerhalb 6 Stunden mit 33,5 Grm. (2 Mol.) Chromylchlorid und 250 Grm. Schwefelkohlenstoff versetzt. Die sich nicht ganz entfärbende Flüssigkeit enthielt noch am folgenden Morgen einen chokoladefarbenen Niederschlag, welcher von dem fast farblosen Filtrat auf einer mit Hartfilter versehenen Nutsche rasch abgesaugt, einige Male mit Schwefelkohlenstoff

[1]) Bull. soc. chim. 42, 287.

gewaschen und dann sofort in eine theilweise gefrorene, in einer Schale befindliche Lösung von schwefliger Säure eingetragen wurde, in welcher man ihn mit einem Löffel kräftig verrieb. Die grüne, öldurchsetzte Lösung wurde sogleich mit Aether und dieser darauf zwei Mal mit concentrirter Bisulfitsolution durchgeschüttelt. Letztere gab, nachdem sie mit Aether gewaschen und mit überschüssiger, fester Pottasche versetzt war, den Aldehyd an einen in einer Kohlendioxydatmosphäre durchgeleiteten Dampfstrom ab. Auf diese Weise wurden 1,3 Grm. vollständig und scharf bei 220°—222° (corr.) siedender Dimethylbenzaldehyd mit den von Étard angegebenen Eigenschaften erhalten. Aus dem mit Bisulfit extrahirten Aether und ebenso aus dem Schwefelkohlenstoffiltrat liessen sich grosse Mengen bei etwa 200°—220° siedender, nicht aldehydartiger Oele gewinnen.

Dimethylorthonitrobenzaldehyd,



.

1 Grm. Dimethylbenzaldehyd wurde unter Rühren und, um der starken Erwärmung vorzubeugen, in einer Kältemischung in 1,2 Grm. Kaliumnitrat (1 Mol. = 0,75 Grm.) und 5 Ccm. englischer Schwefelsäure eingetropft. Die sich alsbald gelb färbende und rasch Krystalle absondernde Lösung schied, nach kurzem Verweilen bei Zimmertemperatur in Wasser gegossen, einen weissen Niederschlag ab, welcher so lange mit Dampf destillirt wurde, als noch Festes überging. Die aus dem auf 0° abgekühlten Condensat abfiltrirten Flocken vom Schmelzp. 95°—101° krystallisirten aus Alkohol, worin sie — ebenso wie in Petroläther — ziemlich leicht löslich sind, in weissen, bei 102°—103° constant schmelzenden Nadeln, deren Gewicht 0,7 Grm. betrug. Aus dem Filtrat des Dampfdestillats und ebenso aus dem Kolbenrückstand liesen sich noch weitere Mengen des nämlichen Nitroaldehyds isoliren, dessen Gesammtausbeute 80% der theoretischen erreichte.

---

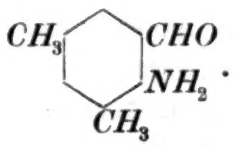
[1]) Die im Text mitgetheilte Darstellung dieses Aldehyds ist zum D.R.P. angemeldet.

0,3459 Grm. gaben 0,7610 Grm. CO_2 und 0,1620 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_9H_9NO_3$:	Gefunden:
C	60,34	60,00 %
H	5,03	5,20 „ .

Aceton und verdünnte Lauge verwandelt denselben in einer Ausbeute von 80 % der Theorie in den aus Anilin oder Chloroform in dunkelblauen, rothschimmernden Nadeln krystallisirenden Tetramethylindigo.

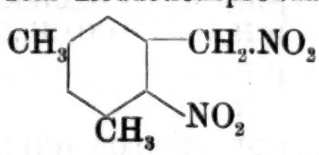
Dimethylorthoamidobenzaldehyd,



0,33 Grm. Nitroaldehyd, mit etwas warmem Wasser befeuchtet, wurden mit einer concentrirten Lösung von 6 Grm. krystallisirtem Eisenvitriol und dann mit so viel Ammoniak versetzt, dass der Geruch desselben bestehen blieb. Ein nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad hindurchgeleiteter Dampfstrom entführte den Amidoaldehyd als gelbes Oel, welches nach starker Abkühlung auf Einsaat zu einer citronengelben Krystallmasse erstarrte[1]), welche einmal aus Petroläther umkrystallisirt constant bei 48°—49° schmolz und auch im Uebrigen sämmtliche oben für Dimethylorthoamidobenzaldehyd angegebenen Eigenschaften zeigte.

Die Identität wurde zum Ueberfluss noch auf dem Wege der Oximirung bewiesen, welche zu einem bei 170°—171° schmelzenden Oxim führte, das keine Unterschiede beim Vergleich mit dem Reductionsprodukt des arom.-aliphat. Dinitro-

mesitylens,



zeigte. Die Natur des letzteren ist damit auch auf synthetischem Wege einwurfsfrei festgestellt.

Zürich, Analyt.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

Rostock, Universitätslaboratorium.

---

[1]) Die ersten 5 Ccm. des Destillats, die alles überschüssige Ammoniak enthielten, wurden besonders aufgefangen, da das darin suspendirte Oel nicht erstarren wollte.

Umwandlung der Ketone in α-Diketone.
III. Aliphatische Ketone, $CH_3.CH_2.CO.CH_2.R$;

von

M. Fileti und G. Ponzio.

In unserer zweiten Abhandlung über die Umwandlung der Ketone in α-Diketone[1]), hatten wir gesagt, dass wir uns vornahmen, die Frage zu lösen, ob in den gemischten Ketonen, welche die Gruppe $-CH_2.CO.CH_2-$ enthalten, die Oxydation entweder nur eine oder beide Methylengruppen ergreift. Damals beschäftigten wir uns mit Aethylpropyl- und Aethylisobutylketon, nun haben wir die Versuche auf Aethylbutyl-, Aethylamyl-, Aethylisoamyl- und Aethylisohexylketon ausgebreitet. Der Schluss, welchen wir erlangt haben, ist der, dass: durch die Oxydation von Ketonen der Form $CH_3.CH_2CO.CH_2.R$ (wenigstens in denen, welche bis 9 Kohlenstoffatome enthalten)[2]), wenn die Ketone eine normale Structur besitzen, immer zwei α-Diketone gebidet werden und wenn die Ketone eine tertiäre Structur haben, nur ein Diketon gebildet wird; in diesem letzteren Falle ist es immer die Methylengruppe des normalen und niemals die des tertiären Alkoholradicals, welche in Carbonyl verwandelt wird. Die angewandten Ketone und die erhaltenen α-Diketone sind hier neben einander geordnet.

Aus $CH_3.CH_2.CO.CH_2.CH_2.CH_3$	$CH_3.CO.CO.CH_2.CH_2.CH_3$ $CH_3.CH_2.CO.CO.CH_2.CH_3$
Aus $CH_3.CH_2.CO.CH_2.(CH_2)_2.CH_3$	$CH_3.CO.CO.CH_2.(CH_2)_2.CH_3$ $CH_3.CH_2.CO.CO.(CH_2)_2.CH_3$
Aus $CH_3.CH_2.CO.CH_2.(CH_2)_3.CH_3$	$CH_3.CO.CO.CH_2.(CH_2)_3.CH_3$ $CH_3.CH_2.CO.CO.(CH_2)_3.CH_3$
Aus $CH_3.CH_2.CO.CH_2.CH(CH_3)_2$	$CH_3.CO.CO.CH_2.CH(CH_3)_2$
Aus $CH_3.CH_2.CO.(CH_2)_2.CH(CH_3)_2$	$CH_3.CO.CO.(CH_2)_2.CH(CH_3)_2$
Aus $CH_3.CH_2.CO.(CH_2)_3.CH(CH_3)_2$	$CH_3.CO.CO.(CH_2)_3.CH(CH_3)_2$

[1]) Dies. Journ. [2] 55, 186 (1897).

[2]) Wir haben auch mit Aethylpentadecylketon Versuche gemacht, die wir wegen einiger Schwierigkeiten bei der Trennung unterbrechen mussten, aber es ist wahrscheinlich, dass in diesem Falle nur ein Diketon und ein Dinitrokohlenwasserstoff gebildet wird.

In Betreff der Dinitrokohlenwasserstoffe, welche mit den Diketonen in der Reaction gebildet werden, bestätigen die jetzigen Versuche gänzlich das, was wir in unserer vorher citirten Abhandlung gesagt haben, das heisst: es bildet sich immer die Dinitroverbindung des Alkoholradicales, zu dem die in Carbonyl sich verwandelnde Methylengruppe gehört. Folglich entsteht, wenn in der Oxydation von einem Ketone nur ein Diketon gebildet wird, auch nur ein Dinitrokohlenwasserstoff; und wenn zwei Diketone entstehen, so erhält man zwei Dinitrokohlenwasserstoffe, und deshalb kann man aus der Anwesenheit von einem oder zwei Dinitrokohlenwasserstoffen ohne Weiteres schliessen, ob in der Reaction entweder nur ein oder zwei Diketone sich gebildet haben.

Aethylbutylketon.

Die Oxydation wird unter den gewöhnlichen Bedingungen [1]) ausgeführt.

Gemisch der Dioxime. Es beträgt ca. 20% des angewendeten Ketons. In der Kälte mit Benzol gewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, schmilzt es bei 157° bis 167° und ergiebt bei der Analyse Zahlen, die mit der Formel $C_7H_{14}N_2O_2$ gut übereinstimmen.

	Berechnet für $C_7H_{14}N_2O_2$:	Gefunden:
N	17,72	17,72 %.

Durch eine fractionirte Krystallisation aus verdünntem Alkohol erlangt man zwei Portionen, die resp. bei 168°—170° und bei 141°—144° schmelzen, welche natürlich die oben angezeigte Formel haben.

	Berechnet für $C_7H_{14}N_2O_2$:	Gefunden: 1.	2.
N	17,72	17,66	17,82 %.

Diese Schmelzpunkte sind wahrscheinlich nicht die der isomeren reinen Dioxime, weil wir nicht annehmen dürfen, mit der fractionirten Krystallisation zu einer vollkommenen Trennung zu gelangen; man kann jedoch schliessen, dass bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Aethylbutylketon, $CH_3 . CH_2 . CO . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_3$, zwei α-Diketone erhalten

[1]) Dies. Journ. [2] 51, 502 (1895).

werden, d. h. Acetylvaleryl, $CH_3 . CO . CO . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_3$, und Propionylbutyryl, $CH_3 . CH_2 . CO . CO . CH_2 . CH_2 . CH_3$.

Gemisch der Kaliumsalze der Dinitrokohlenwasserstoffe. Es beträgt ca. 30% des angewendeten Ketons; nach einer fractionirten Krystallisation aus Wasser liefert es zwei Portionen: eine wenig lösliche, am Lichte unveränderliche, welche Dinitrobutankalium ist,

	Berechnet für $C_4H_7KN_2O_4$:	Gefunden:
K	20,93	20,96 %

die andere mehr lösliche, am Lichte eine rothe Farbe annehmend, und welche nach der Analyse wesentlich Dinitroäthankalium zu sein scheint. (Berechnet: K = 24,68%, Gefunden: K = 23,67%).

Aethylamylketon.

Gemisch der Dioxime. Es beträgt 25% des angewandten Ketons; mit Benzol gewaschen und aus verdünntem Alkohol fractionirt umkrystallisirt, liefert es zwei Portionen (die sicherlich noch Gemische sind), welche resp. bei 167°—169° und bei 139°—141° schmelzen und deren Zusammensetzung mit der Formel $C_8H_{16}N_2O_2$ übereinstimmt.

	Berechnet für $C_8H_{16}N_2O_2$:	Gefunden: 1.	2.
N	16,27	16,37	16,54 %.

Diese zwei Portionen, für sich mit 20 procent. Schwefelsäure destillirt, liefern Diketone, deren Osazone (durch dreistündiges Kochen mit einem Ueberschuss von Phenylhydrazin bei 150° erhalten) durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt wurden.

Aus dem höher schmelzenden Dioxim erhielt man so ein bei 117°—118°, und aus dem niedriger schmelzenden ein bei 96°—97° schmelzendes Osazon. Diese beiden Körper besitzen die Formel $C_{20}H_{26}N_4$.

	Berechnet für $C_{20}H_{26}N_4$:	Gefunden: 1.	2.
N	17,39	17,03	17,10 %.

Das bei 117°—118° schmelzende Osazon ist identisch mit dem des Acetylcaproyls[1]); das andere leitet sich folglich von dem noch unbekannten Propionylvaleryl ab.

[1]) Siehe im nächsten Hefte die Ahhandlung von Ponzio u. Prandi, „Ueber das Acetylcaproyl".

Das bei 96°—97° schmelzende Propionylvalerylosazon $CH_3.CH_2.C(N_2HC_6H_5).C(N_2HC_6H_5).CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$ bildet kleine, kaum gelbliche Prismen, ziemlich löslich in der Wärme und wenig in der Kälte in Alkohol und Ligroin; löslich auch in Benzol und Aether.

Somit ist bewiesen, dass bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Aethylamylketon, $CH_3.CH_2.CO.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$, sich zwei α-Diketone bilden, d. h.: Acetylcaproyl, $CH_3.CO.CO.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$, und Propionylvaleryl, $CH_3.CH_2.CO.CO.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$.

Gemisch der Kaliumsalze der Dinitrokohlenwasserstoffe. Es beträgt 20% des angewandten Ketons; nach einer fractionirten Krystallisation aus Wasser liefert es zwei Portionen: eine wenig lösliche, am Lichte unveränderliche, welche Dinitropentankalium ist,

	Berechnet für $C_5H_9KN_2O_4$:	Gefunden:
K	19,50	19,75 %

und eine andere mehr lösliche, die am Lichte eine rothe Färbung annimmt und von Dinitroäthankalium gebildet ist.

	Berechnet für $C_2H_3KN_2O_4$:	Gefunden:
K	24,68	24,63 %.

Aethylisoamylketon.

Die Nitrirung verläuft in der gewöhnlichen Weise; man erhält jedoch nur ein Dioxim, das Acetylisocaproyldioxim, welches 30% des angewandten Ketons ausmacht; mit Benzol gewaschen und wiederholt aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, schmilzt es bei 177°—178° unter theilweisem Sublimiren.

	Berechnet für $C_8H_{16}N_2O_2$:	Gefunden:
N	16,27	16,45 %.

Dass dieses das Dioxim des Acetylisocaproyls

$$CH_3.C(NOH).C(NOH).CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$$

ist, haben wir bewiesen durch die Umwandlung in Diketon (mittelst verdünnter Schwefelsäure) und die Darstellung des Osazons, welches bei 115° schmilzt, wie das Acetylisocaproylosazon von Pechmann.[1])

Das Acetylisocaproyldioxim hatte schon Pechmann be-

[1]) Ber. 22, 2194 (1889).

schrieben[1]) unter dem Namen Acetylcaproyldioxim[2]); doch fand derselbe einen Schmelzp. (172°—173°), welcher ein wenig niedriger als der (177°—178°) von uns gefundene ist. Um jeden Zweifel zu heben, wollten wir das streitige Dioxim auf eine andere Weise darstellen; wir gingen deshalb von dem Isoamylacetessigäther aus. Dieser wurde zuerst (nach der allgemeinen Methode von Meyer und Züblin[3]) in das Monoxim des Acetylisocaproyls, $CH_3.CO.C(NOH).CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$, oder Isonitrosoisoamylaceton (welches schon von Treadwell und Westemberger[4]), von Pechmann[5]) und von Behr[6]) nacheinander beschrieben war) und nachher in das Dioxim, $CH_3.C(NOH).C(NOH).CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$, nach Auwers' Verfahren umgewandelt. Dieses, mit Benzol gewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, hat gerade den Schmelzpunkt 177°—178°, den man folglich für den wahren Schmelzpunkt des Acetylisocapyroyldioxims halten muss.

Wie also bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Aethylisoamylketon, $CH_3.CH_2.CO.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$, nur ein Diketon, das Acetylisocaproyl, $CH_3.CO.CO.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$, gebildet wird, so erhält man auch nur einen Dinitrokohlenwasserstoff, das Dinitroäthan, welches als Kaliumsalz nachgewiesen wurde.

	Berechnet für $C_2H_3KN_2O_4$:	Gefunden:
K	24,68	24,65 %.

Aethylisohexylketon.

Wenn man in der gewöhnlichen Weise zu Werke geht, erhält man, und unter denselben Verhältnissen wie bei den vorhergehenden Fällen, nur ein Diketon, d. h. das Acetylisoamylacetyl, und nur einen Dinitrokohlenwasserstoff, das Dinitroäthan.

Das Erste war nach dem mehrmals beschriebenen Verfahren in Dioxim umgewandelt worden; dieses mit Benzol ge-

---

[1]) Ber. **22**, 2194 (1889).

[2]) Das wahre (normale) Acetylcaproyldioxim, $CH_3.C(NOH).C(NOH).CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$, war von uns zuerst (dies. Journ. [2] **51**, 509 (1895)) aus den Produkten der Einwirkung von Salpetersäure auf Methylhexylketon gewonnen worden; es schmilzt bei 171°—172°.

[3]) Ber. **11**, 320 (1878). [4]) Das. **15**, 2789 (1882).

[5]) Das. **22**, 2123 (1889). [6]) Das. **30**, 1518 (1897).

waschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, schmilzt bei 169°—170° unter theilweisem Sublimiren. Bei der Analyse lieferte es Zahlen, welche mit der Formel $C_9H_{18}N_2O_2$ übereinstimmen.

	Berechnet für $C_9H_{18}N_2O_2$:	Gefunden:
N	15,05	15,29 %.

Dieser Schmelzpunkt fällt zusammen mit dem des Acetylisoamylacetyldioxims, $CH_3 . C(NOH) . C(NOH) . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH(CH_3)_2$; da jedoch die Dioxime von fast allen Diketonen beinahe bei derselben Temperatur schmelzen, so blieb immer der Zweifel, von welchem der zwei α-Diketone:

$$CH_3 . CO . CO . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH(CH_3)_2$$

und $CH_3 . CH_2 . CO . CO . CH_2 . CH_2 . CH(CH_3)_2$

das Dioxim herstammt. Wir haben deshalb das Dioxim zuerst in Diketon und dann in Osazon umgewandelt: letzteres schmilzt bei 133°—134° und ist identisch mit dem Acetylisoamylosazon, das auf eine andere Weise dargestellt worden ist.[1])

Wir schliessen daher, dass das einzige Diketon, welches bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Aethylisohexylketon, $CH_3 . CH_2 . CO . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH(CH_3)_2$, gebildet wird, das Acetylisoamylacetyl, $CH_3 . CO . CO . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH(CH_3)_2$, ist.

Der Dinitrokohlenwasserstoff wurde als Kaliumsalz nachgewiesen.

	Berechnet für $C_2H_3KN_2O_4$:	Gefunden:
K	24,68	24,80 %.

Turin, Universitätslaboratorium.

Zur Kenntniss des Diphenylaminkaliums;

von

C. Häussermann.

Wie Merz und Weith schon vor einer Reihe von Jahren gezeigt haben, löst sich Kalium in geschmolzenem überschüssigem Diphenylamin unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von Diphenylaminkalium, wobei jedoch nach Angabe dieser Forscher gleichzeitig dunkle Massen ausgeschieden

[1]) Siehe die im folgenden Heft enthaltene Abhandlung von Ponzio u. De-Gaspari, „Ueber die Einwirkung von salpetriger Säure auf die aliphatischen Ketone, $CH_3 . CH_2 . CO . CH_2 . R$."

werden.[1]) Die Entstehung derartiger Zersetzungsprodukte lässt sich jedoch leicht vermeiden, wenn man die Reaction bei verhältnissmässig niedriger Temperatur und bei Luftabschluss vor sich gehen lässt. Dazu verfährt man am besten in folgender Weise: 30 Thle. Diphenylamin werden in einem starkwandigen Kolben im kochenden Wasserbade erhitzt. Dann trägt man allmählich unter Umschütteln 1 Thl. Kalium ein und evacuirt den Kolben, sobald die anfangs lebhafte Einwirkung nachlässt. Schon nach kurzer Zeit beginnt sich die Masse durch ausgeschiedenes Diphenylaminkalium zu verdicken und nach 3—4stündigem Erhitzen ist das Metall vollständig verschwunden. Nach dem Erkalten im Vacuum übergiesst man den Kolbeninhalt mit absolutem Aether, in welchem das Diphenylaminkalium unlöslich ist, dekantirt die Lösung und entfernt so das nicht in Reaction getretene Diphenylamin.

Im frisch bereiteten Zustand bildet das Diphenylaminkalium ein gelbes, sandiges Pulver, welches an der Luft sehr rasch Sauerstoff aufnimmt und sich dabei schwarz färbt.

In Benzol, Toluol etc. ist es unlöslich; in Diphenylamin löst es sich erst bei einer 200° übersteigenden Temperatur.

Leitet man zu dem stets unter Aether gehaltenen Präparat bei gewöhnlicher Temperatur einen Strom trockner Kohlensäure, so verwandelt es sich in ein weisses, luftbeständiges Pulver, welches sich beinahe vollständig in kaltem Wasser löst. Die (event. filtrirte) Lösung trübt sich jedoch schon nach kurzer Zeit, rascher beim Erwärmen, indem sich Diphenylamin ausscheidet, während die Flüssigkeit dann Kaliumbicarbonat enthält. Wie durch Wasser, so wird das Präparat auch durch Säuren und durch Alkalien in Diphenylamin und Kohlensäure gespalten, wogegen es im trocknen Zustand auf über 100° erhitzt werden kann, ohne eine Zersetzung zu erleiden. Erst bei 120°—130° spaltet sich etwas Kohlensäure ab; doch entwickelt auch der nach dem Erhitzen auf 300° hinterbleibende Rückstand beim Uebergiessen mit Salzsäure noch reichliche Mengen Kohlensäure.

Auf Grund seiner Bildungsweise und seines Verhaltens ist das durch Einwirkung von Kohlensäure auf Diphenylaminkalium entstehende Produkt als das Kaliumsalz der Diphenylcarbaminsäure anzusprechen. Der Kaliumgehalt des Salzes entsprach allerdings nicht genau der Formel $(C_6H_5)_2NCOOK$, indem 16,3% Kalium gefunden wurden, während die Rechnung 15,5% verlangt. Diese Differenz lässt sich jedoch dadurch erklären, dass das Salz wegen seiner leichten Zersetzbarkeit im ungereinigten Zustand analysirt wurde.

Stuttgart, Sept. 1898.

[1]) Ber. 6, 1515.

Untersuchungen aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.

44. Ueber symmetrisches Dibenzylhydrazin;

von

Th. Curtius und E. Quedenfeldt.[1])

Schon früher haben Curtius und Jay[2]) gefunden, dass Benzalazin: $C_6H_5CH:N.N:CHC_6H_5$, das Kondensationsprodukt von Benzaldehyd mit Hydrazin, durch nascirenden Wasserstoff in symm. Dibenzylhydrazin, $C_6H_5CH_2.NH.NH.CH_2C_6H_5$, übergeführt werden kann. Sie stellten ein Chlorhydrat der Basis von Smpt. 140° dar. Bei dem Versuche, die Basis selbst abzuscheiden, erhielten sie einen schon in kürzester Zeit sich zersetzenden Körper, welcher nicht weiter untersucht wurde. Wir haben diese Versuche wieder aufgenommen und berichten darüber im Folgenden.

Benzalazin, $C_6H_5CH:N.N:CHC_6H_5$, wird durch Aufnahme von 4 Wasserstoffatomen zu symm. Dibenzylhydrazin reducirt gemäss der Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_5CH:N \\ C_6H_5CH:N \end{matrix} + 4H = \begin{matrix} C_6H_5CH_2.NH \\ C_6H_5CH_2.NH \end{matrix}.$$

Diese Base konnte in schönen, farblosen, prismatischen Krystallen erhalten werden, doch gingen sie an der Luft alsbald in ein farbloses Oel über, wahrscheinlich unter Aufnahme von Sauerstoff. Einheitliche Produkte, welche die Zersetzung erklären konnten, liessen sich aus diesem Oel nicht erhalten. Mit 1 Aeq. einbasischer Säure bildet der Körper beständige Salze, von denen das Chlorhydrat und das pikrinsaure Salz sich besonders zur Charakterisirung eigneten.

Führt man die Reduction weiter, so geht symm. Dibenzylhydrazin unter Aufnahme von 2 weiteren H-Atomen unter Spaltung der Stickstoffbindung in 2 Mol. Benzylamin über:

---

[1]) Vergl. Erwin Quedenfeldt, „Ueber symm. Dibenzylhydrazin", Inaug.-Dissertat., Kiel 1896, Druck von Schmidt u. Klaunig. — Ber. 28, 2345.

[2]) Dies. Journ. [2] 39, 48.

$$\underset{\text{Dibenzylhydrazin}}{\begin{matrix}C_6H_5CH_2.NH\\ C_6H_5CH_2.NH\end{matrix}} + 2H = 2\underset{\text{Benzylamin.}}{C_6H_5CH_2.NH_2}.$$

Der Beweis für die angenommene Constitution des Dibenzylhydrazins wurde durch seine Ueberführung in eine Nitrosoverbindung geliefert.

Salpetrige Säure wirkt auf symm. Dibenzylhydrazin sofort unter Bildung eines sehr beständigen gelben Körpers, des Mononitrosodibenzylhydrazins: $C_6H_5CH_2.N(NO).NH.CH_2C_6H_5$, ein:

$$\underset{\text{Dibenzylhydrazin}}{\begin{matrix}C_6H_5CH_2.NH\\ C_6H_5CH_2.NH\end{matrix}} + NO_2H = \underset{\text{Mononitrosodibenzylhydrazin.}}{\begin{matrix}C_6H_5CH_2.NNO\\ C_6H_5CH_2.NH\end{matrix}} + H_2O.$$

Vielfache Versuche haben gezeigt, dass es nur möglich ist, eine Nitroso-Gruppe einzuführen. Dasselbe Verhalten zeigt Hydrazobenzol, das symm. Diphenylhydrazin, indem auch bei diesem durch salpetrige Säure nur eine Nitroso-Gruppe eingeführt wird.[1])

Das Verhalten des Nitrosodibenzylhydrazins ist ganz dasjenige eines secundären Nitrosoamins.[2]) So wird dasselbe durch conc. Salzsäure unter Abspaltung des leicht zersetzlichen Chlorides der salpetrigen Säure in symm. Dibenzylhydrazin zurückverwandelt:

$$\underset{\text{Nitrosodibenzylhydrazin}}{\begin{matrix}C_6H_5CH_2.NNO\\ C_6H_5CH_2.NH\end{matrix}} + 2HCl = \underset{\text{salzs. Dibenzylhydrazin.}}{\begin{matrix}C_6H_5CH_2.NH\\ C_6H_5CH_2.NH\end{matrix}}HCl + NOCl.$$

Die allgemeine Reaction der Nitrosamine: durch vorsichtige Reduction in Hydrazine[3]) überzugehen, legte den Versuch nahe, die eingeführte Nitrosogruppe zur Amidogruppe zu reduciren. Trotzdem die sorgfältigsten Versuche angestellt wurden nach Maassnahmen, wie solche Emil Fischer für die Reduction der Nitrosamine[4]) angegeben hat, gelang es niemals, die Nitrosogruppe so zu reduciren, dass dieselbe in der Verbindung enthalten blieb. Dieselbe wurde als Ammoniak abgespalten und symm. Dibenzylhydrazin, oder bei stärkerer Reduction, besonders in saurer Lösung, Benzylamin zurückgebildet:

---

[1]) Ber. 2, 683; Ann. Chem. 190, 181.
[2]) Ann. Chem. 128, 151. [3]) Das. 199, 308. [4]) Das. S. 228.

$$\begin{matrix} C_6H_5CH_2.N.NO \\ | \\ C_6H_5CH_2.NH \end{matrix} + 6H = \begin{matrix} C_6H_5CH_2.NH \\ | \\ C_6H_5CH_2.NH \end{matrix} + H_2O + NH_3$$

Nitrosodibenzylhydrazin Dibenzylhydrazin

und

$$\begin{matrix} C_6H_5CH_2.N.NO \\ | \\ C_6H_5CH_2.NH \end{matrix} + 8H = 2\,C_6H_5CH_2.NH_2 + H_2O + NH_3.$$

Nitrosodibenzylhydrazin Benzylamin.

Das gleiche Verhalten hat Emil Fischer für das Aethylphenylnitrososemicarbazid [1]: $C_6H_5N(NO)NHCONHC_2H_5$, für das Phenylnitrososemicarbazid [2]: $C_6H_5N(NO)NHCONH_2$, und für das Methylphenylnitrososemicarbazid [3]: $\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!N.N(NO).CONH_2$, nachgewiesen. Es gelang bei diesen 3 Verbindungen ebenfalls nicht, die Nitrosogruppe zu reduciren und dann zu Derivaten des Prozans, $NH_2.NH.NH_2$, zu gelangen.

Ebenso wie es nur gelang, eine Nitrosogruppe einzuführen, liess sich auch nnr ein Imid-Wasserstoffatom des symm. Dibenzylhydrazins durch Acetyl oder Benzoyl ersetzen. So wurden die schön krystallisirten, wohl beständigen Verbindungen des Acetyldibenzylhydrazins, $C_6H_5CH_2.N(CO.CH_3).NH.CH_2C_6H_5$, und des Benzoyldibenzylhydrazins, $C_6H_5CH_2.N(CO.C_6H_5).NH.CH_2C_6H_5$, erhalten.

Auch in diesen Verbindungen gelang es nicht, das zweite Imid-Wasserstoffatom etwa durch eine Nitrosogruppe zu ersetzen.

Trotz der dem Hydrazobenzol analogen Constitution zeigt symm. Dibenzylhydrazin, als Hydrazimethylenderivat, als Diphenylhydrazimethylen [4], wesentliche Unterschiede in seinem Verhalten gegenüber dem ersteren Körper. Dibenzylhydrazin zeigt schon eine stärkere Basicität, indem es mit Säuren Salze zu bilden vermag. Dibenzylhydrazin wird durch gelinde reducirende Mittel in 2 Mol. Benzylamin verwandelt, indem eine Spaltung zwischen den beiden Stickstoffatomen der Hydrazigruppe eintritt, während Hydrazobenzol unverändert bleibt oder sich in Benzidin umlagert. Eine derartige „Benzidinumlagerung“

---

[1]) Ann. Chem. **190**, 113. [2]) Das. S. 113. [3]) Das. S. 165.
[4]) Dies. Journ. [2] **44**, 96 u. ff.

wurde bei dem symm. Dibenzylhydrazin in keiner Weise beobachtet. Dieselbe hätte zu dem p-Diphenylmethylamin, $NH_2CH_2C_6H_4.C_6H_4CH_2NH_2$, führen müssen. Dibenzylhydrazin ist aber gegen conc. Säuren vollkommen beständig. Ebenso verschieden ist das Verhalten des Hydrazobenzols und Dibenzylhydrazins gegen oxydirende Mittel. Schon gegen Luft höchst empfindlich, geht letzteres doch niemals in eine dem Azobenzol analoge Verbindung: $C_6H_5CH_2.N:N.CH_2C_6H_5$, in Azophenylmethan, über. Durch Quecksilberoxyd wird es zwar angegriffen und in der That unter Verlust von 2 Wasserstoffatomen in einen Körper von der empirischen Zusammensetzung des gesuchten Azophenylmethans, $(C_6H_5CH_2)_2N_2$, verwandelt. Derselbe ist aber farblos und besitzt die doppelte Molekulargrösse. Da er ferner durch Einwirkung von conc. Säuren glatt im Sinne der Gleichung:

$$(C_6H_5CH_2N_2CH_2C_6H_5)_2 + 2HCl = C_6H_5CH:N_2:CHC_6H_5$$

Oxydationsprodukt des Dibenzylhydrazins — Benzalazin

$$+ C_6H_5CH_2.NH.NH.CH_2C_6H_5, HCl,$$

salzsaures Dibenzylhydrazin

in 1 Mol. Benzalazin und in 1 Mol. salzsaures Dibenzylhydrazin gespalten wird, so besitzt er sehr wahrscheinlich die Constitution eines Bisazidiphenylmethans von der Formel:

$$\begin{array}{l} C_6H_5CH_2.N{-}N.CH_2C_6H_5 \\ \quad\quad\quad\

hydrazin, indem er überaus leicht Brom abgiebt, sobald er mit einer anderen Verbindung, wie z. B. Wasser, Alkohol oder Aceton in Berührung kommt. Durch Einwirkung von feuchter Luft entfärbt sich Tetrabrombenzalazin allmählich vollständig. Das Produkt besteht nach einiger Zeit wesentlich aus bromwasserstoffsaurem Benzalazin.

Durch Einwirkung von Alkohol wird das Tetrabromid schon in der Kälte unter lebhafter Gasentwicklung zersetzt. Es entsteht hier Stickstoff und Benzalbromid, welch letzteres sich mit Wasser leicht in Benzaldehyd und Bromwasserstoff umsetzt:

$$\underset{\text{Tetrabrombenzalazin}}{C_6H_5CHBr.NBr.NBr.CHBrC_6H_5} = N_2 + 2\underset{\text{Benzalbromid}}{C_6H_5CHBr_2}$$

und

$$\underset{\text{Benzalbromid}}{2C_6H_5CHBr_2} + 2H_2O = \underset{\text{Benzaldehyd.}}{2C_6H_5CHO} + 4HBr.$$

Daher entsteht beim Erwärmen von Tetrabrombenzalazin mit Wasser allein nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Tetrabrombenzalazin}}{C_6H_5CHBr.NBr.NBr.CHBrC_6H_5} + 2H_2O =$$

$$N_2 + 4HBr + \underset{\text{Benzaldehyd}}{2C_6H_5CHO}$$

sofort Stickstoff, Bromwasserstoff und Bittermandelöl.

Kommt das entstehende Benzalbromid nur mit Alkohol in Berührung, so zerlegt letzterer dasselbe in ganz eigenthümlicher Weise, ein Versuch, welcher übrigens auch mit auf gewöhnlichem Wege bereitetem Benzalbromid in gleicher Weise verlief. Es entsteht Bromäthyl und eine noch bromhaltige Flüssigkeit von constantem Siedepunkt, welche vielleicht die Zusammensetzung $C_6H_5CH\begin{matrix}Br\\OC_2H_5\end{matrix}$ besitzt und durch Einwirkung von Wasser sofort in Benzaldehyd und Bromwasserstoff übergeht.

Die Fähigkeit des Tetrabrombenzalazins, in Berührung mit fremden Körpern leicht Brom abzugeben — für sich entwickelt es niemals Brom und ist bei Ausschluss der Feuchtigkeit vollkommen haltbar — liess die Substanz als guten Brom-

überträger erkennen. Aceton z. B. wird sofort nach der Gleichung:

$$C_6H_5CHBr.NBr.NBr.CHBrC_6H_5 + 2CH_3COCH_3 =$$
Tetrabrombenzalazin — Aceton

$$2CH_3COCH_2Br + C_6H_5CH:N.N:CHC_6H_5, 2HBr$$
Monobromaceton — zweifach-bromwasserstoffs. Benzalazin

quantitativ in 2 Mol. Monobromaceton und 1 Mol. zweifach-bromwasserstoffsaures Benzalazin umgewandelt.

Auch Chlor und Jod wirken auf Benzalazin addirend ein. Mit Chlor entsteht ein krystallisirtes, rosa gefärbtes Produkt, beim Zusammenschmelzen mit Jod erhält man tief stahlblaue Krystallprismen. Diese Verbindungen wurden noch nicht näher untersucht.

Behandelt man Benzalazin mit ätherischer Salzsäure, so verwandelt es sich spontan in einfach-salzsaures Benzalazin, indem in diesem Falle nur 1 Mol. Salzsäure addirt wird.

Experimentelles.

Symmetrisches Dibenzylhydrazin. (Hydraziphenylmethan.) $C_6H_5CH_2.NH.NH.CH_2C_6H_5$.

Zur Darstellung werden 26 Grm. reines Benzalazin in absolutem Alkohol gelöst und zu der lauwarmen Flüssigkeit allmählich 300 Grm. 4procent. Natriumamalgam zugegeben. Die Lösung erwärmt sich bei jedem Zusatz und wird durch Kühlung auf einer Temperatur von 40° — 60° erhalten. Wenn nach $1^1/_2$ — 2 Stunden alles Amalgam zu flüssigem Quecksilber geworden ist, wird die schmutzig graugrüne Lösung filtrirt. Aus dem Filtrat scheidet sich bald in grossen, farblosen Blättern die Basis aus. Durch vorsichtigen Zusatz von kaltem Wasser vermehrt sich die Krystallisation bedeutend, doch muss zur Erhaltung eines reinen Produktes die Lösung nach jedem Zusatz von Wasser wieder klar werden. Die Ausbeute konnte, da die Basis sich an der Luft sehr rasch zersetzt, nicht genau festgestellt werden. Auch ihre directe Ueberführung in das beständige salzsaure Salz gab keine bessere Auskunft darüber. Durch Umwandlung in die Nitrosoverbindung lässt sich auf eine Ausbeute schliessen, die 60%

nicht übersteigt. Das von dem alkalischen Filtrat durch Absaugen befreite Dibenzylhydrazin wird mit viel Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt.

Eine Analyse gab wegen der an der Luft sofort eintretenden Zersetzung nur annähernde Zahlen:

0,1317 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3805 Grm. CO_2 und 0,0833 Grm. H_2O; entsprechend 0,1038 Grm. C und 0,00925 Grm. H.

Berechnet für $C_6H_5CH_2N_2H_2CH_2C_6H_5$:			Gefunden:
C_{14}	168	79,24 C	78,82 % C
H_{16}	16	7,54 H	7,02 „ H.

Symm. Dibenzylhydrazin bildet aus Alkohol grosse farblose Tafeln, welche bei 65° schmelzen. Mehrmaliges Umkrystallisiren setzt den Schmelzpunkt auf 61°—62° herab. Wird die Basis längere Zeit in Alkohol gekocht, so lässt sie sich nicht mehr in der schön krystallisirten Form zurückerhalten. Ebenso lassen sich aus einer alkoholischen Lösung nach längerem Stehen die farblosen Krystalle durch Abdunsten nicht wiedergewinnen. Die Basis ist leicht löslich in Aether und Benzol, ein wenig schwerer in kaltem Alkohol und Eisessig. Vollkommen unlöslich ist sie in Wasser. Unter Wasser schmilzt die Verbindung zu einem Oel, das auf der Oberfläche schwimmt und mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Nach stundenlangem Kochen war eine Stickstoffabspaltung nicht bemerkbar. Beim Erkalten erstarrt das Oel zu krystallinischen Kugeln, die umkrystallisirt annähernd den Schmelzpunkt der unzersetzten Basis zeigen. Es tritt bei dieser gewaltsamen Behandlung des Basis der charakteristische Geruch des Benzaldehyds in Spuren auf; eine Probe gab mit Hydrazinsalz versetzt eine geringe Trübung von Benzalazin. An der Luft zersetzen sich die farblosen Blätter des Dibenzylhydrazins nach wenigen Stunden zu einem hellgelben, fast farblosen Oel, indem Sauerstoff der Luft aufgenommen wird. Versuche, die aufgenommene Menge Sauerstoff eudiometrisch zu bestimmen, scheiterten, da die sich bildende, an den Wandungen des Eudiometerrohres haftende ölige Masse von dem steigenden Quecksilber überdeckt und so der weiteren Einwirkung des Sauerstoffs entzogen wurde. Das an freier Luft entstehende farblose Oel wurde nach vielen Wochen zum Theil krystallinisch, doch zeigte das umkrystallisirte Produkt keinen constanten Schmelzpunkt. In

einer Kohlensäureatmosphäre halten sich die Krystalle der Basis völlig unzersetzt. Gegen verdünnte Säuren und Alkalien sind sie ebenfalls selbst beim Kochen vollkommen beständig. Dibenzylhydrazin reducirt schon in der Kälte ammoniakalische Silberlösung. Nach längerem Stehen bildet sich ein schöner Metallspiegel; beim Kochen der Lösung entsteht der Silberspiegel sofort. Fehling'sche Lösung wird auch beim Kochen nicht reducirt.

Salzsaures symm. Dibenzylhydrazin, $C_6H_5CH_2 . NH . NH . CH_2C_6H_5, HCl$.

Das Salz wird am reinsten durch Einleiten von Salzsäure in die ätherische Lösung von Dibenzylhydrazin erhalten. Es fällt sofort ein fein krystallinischer Niederschlag aus, der abgesogen, mit Aether gewaschen und am besten aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt wird. Man erhält so glänzende, grosse Tafeln, welche bei 153° schmelzen.

1. 0,1324 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3276 Grm. CO_2 und 0,0853 Grm. H_2O; entsprechend 0,0893 Grm. C und 0,00947 Grm. H.

0,0936 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 23° und 732 Mm. 10,0 Ccm. N; entsprechend 0,01844 Grm. N.

2. 0,1607 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 11° und 740 Mm. 16,4 Ccm. N; entsprechend 0,01903 Grm. N.

0,1191 Grm. gaben, in wässriger Lösung mit $AgNO_3$ gefällt, 0,06871 Grm. AgCl; entsprechend 0,017 Grm. Cl.

	Berechnet für $C_{14}H_{17}N_2Cl$:		Gefunden: 1.	2.
C_{14}	168	67,60 C	67,45 % C	—
H_{17}	17	6,84 H	7,15 „ H	—
N_2	28	11,28 N	11,58 „ N	11,42 N
Cl	35,5	14,28 Cl	14,24 „ Cl	—
M	248,5	100,00	100,42 %.	

Salzsaures symm. Dibenzylhydrazin ist in Alkohol und Benzol leicht löslich, schwerer in reinem Wasser. Auf Zusatz von Alkalien fällt aus der wässrigen Lösung die freie Basis in farblosen Blättern aus, die abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisirt den Schmelzp. 65° zeigen. Das salzsaure Salz ist vollkommen beständig; an der Luft färbt es sich mit der Zeit schwach gelblich, ohne dass eine Veränderung des Schmelzpunktes eintritt.

Bei der Darstellung des salzsauren Dibenzylhydrazins wurden wiederholte Versuche angestellt, direct aus der Lösung des reducirten Benzalazins das salzsaure Salz der Basis in reiner Form zu gewinnen. Es hat sich ergeben, dass das erhaltene Produkt nicht nur von salzsaurem Benzalazin, welches von nicht reducirtem Benzalazin herstammt und nahezu denselben Schmelzp. 150° hat, verunreinigt wird, sondern auch von wechselnden, aber immerhin bedeutenden Mengen salzsauren Benzylamins, welch' letztere Basis sich stets bei noch so vorsichtiger Reduction des Benzalazins bildet. Eine vollständige Trennung dieser beiden salzsauren Salze gelang erst durch 4—5faches Umkrystallisiren aus Alkohol, wobei das salzsaure Benzylamin sich zuletzt und zwar in schönen farblosen, glänzenden Blättern vom Schmelzp. 256° ausschied. Man gewinnt daher praktisch die Salze des Dibenzylhydrazins stets dadurch, dass man zunächst die Basis in der angegebenen Weise aus der alkalisch-alkoholischen Lösung, in welcher sie entstanden ist, krystallinisch abscheidet.

Pikrinsaures symm. Dibenzylhydrazin, $C_6H_5CH_2NH.NHCH_2C_6H_5, C_6H_2.(NO_2)_3.OH$.

Zu der alkoholischen Lösung der freien Basis wird im Ueberschuss in Alkohol gelöste Pikrinsäure gegeben. Das Salz wird am besten durch Wasser als gelbe, flockige, leichte Masse ausgefällt, die abgesaugt und durch Auswaschen mit Wasser von der überschüssigen Pikrinsäure befreit wird. Das Produkt wird in heissem Alkohol gelöst, aus dem es beim Erkalten in prachtvoll intensiv gelben, strahlenförmigen Büscheln auskrystallisirt. Das Salz schmilzt bei 130°, ist in Aether und Alkohol schwer löslich und hält sich an der Luft vollkommen unzersetzt.

0,150 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2989 Grm. CO_2 und 0,0601 Grm. H_2O; entsprechend 0,0815 Grm. C und 0,0066 Grm. H.

0,3291 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 47 Ccm. N bei 22° und 748,8 Mm.; entsprechend 0,05245 Grm. N.

	Berechnet für $C_{20}H_{19}N_5O_7$:		Gefunden:
C_{20}	240	54,42 C	54,33 % C
H_{19}	19	4,31 H	4,44 „ H
N_5	70	15,87 N	15,97 „ N
O_7	112	25,40 O	25,26 „ O
M	441	100,00	100,00 %.

Symm. Acetyldibenzylhydrazin, $C_6H_5CH_2 . N(COCH_3) . NH . CH_2C_6H_5$.

Zu der alkoholischen Lösung des reinen Dibenzylhydrazins wird Essigsäure-Anhydrid im Ueberschuss gegeben und die Flüssigkeit vorsichtig auf dem Wasserbade eingedampft. Es hinterbleibt eine krystallinische Masse, welche aus Alkohol in schönen farblosen Krystallen prismatischer Form vom Schmelzpunkt 78° krystallisirt.

0,1763 Grm. lieferten, mit CuO verbrannt, 0,4881 Grm. CO_2 und 0,1101 Grm. H_2O; entsprechend 0,13311 Grm. C und 0,0122 Grm. H.

0,0912 Grm. lieferten, mit CuO verbrannt, 9,6 Ccm. N bei 23° und 756,5 Mm.; entsprechend 0,0107712 Grm. N.

	Berechnet für $C_{16}H_{18}N_2O$:		Gefunden:
C_{16}	192	75,59 C	75,50 % C
H_{18}	18	7,08 H	6,92 „ H
N_2	28	11,03 N	11,08 „ N
O	16	6,30 O	6,50 „ O
M	254	100,00	100,00 % .

Symm. Acetyldibenzylhydrazin ist leicht löslich in Alkohol, Benzol und Aether; unlöslich in Wasser. Gegen verdünnte Säuren und Alkalien ist es beständig. Das Wasserstoff-Atom der Imido-Gruppe kann durch langes Kochen mit überschüssigem Essigsäure-Anhydrid oder durch Erhitzen damit im geschlossenen Rohre durch eine zweite Acetylgruppe nicht ersetzt werden.

Symm. Benzoyldibenzylhydrazin, $C_6H_5CH_2 . N(COC_6H_5) . NH . CH_2C_6H_5$.

Fügt man zu einer alkoholischen Lösung von Dibenzylhydrazin die auf 1 Mol. berechnete Menge Benzoylchlorid und verdampft auf dem Wasserbade, bis der Geruch des Benzoylchlorids verschwunden ist, so hinterbleibt ein dickes Oel, welches auf Zusatz von wenig Alkohol alsbald zu farblosen, körnigen Krystallen erstarrt, welche aus Alkohol umkrystallisirt bei 87° schmelzen.

0,1433 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,423 Grm. CO_2 und 0,0776 Grm. H_2O; entsprechend 0,11517 Grm. C und 0,00862 Grm. H.

0,1220 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 10 Ccm. N bei 21° und 759 Mm.; entsprechend 0,011357 Grm. N.

	Berechnet für $C_{21}H_{20}N_2O$:		Gefunden:
C_{21}	252	79,74 C	80,36 % C
H_{20}	20	6,32 H	6,15 „ H
N_2	28	8,86 N	9,10 „ N
O	16	5,08 O	4,39 „ O
M	316	100,00	100,00 %.

Symm. Benzoyldibenzylhydrazin ist leicht in Benzol und Aether löslich, etwas schwerer in Alkohol und Eisessig. Gegen verdünnte Alkalien und Säuren ist es beständig.

Symm. Nitrosodibenzylhydrazin, $C_6H_5CH_2 . N(NO) . NH . CH_2C_6H_5$.

Fügt man zu der alkoholischen Lösung des symm. Dibenzylhydrazins concentrirte Natriumnitritlösung in geringem Ueberschuss, so fällt nach dem Ansäuern mit Essigsäure alsbald ein gelber, krystallinischer Körper aus, der auf Zusatz von Wasser allmählich vollständig abgeschieden wird.

Die Darstellung dieser Nitrosoverbindung kann auch unmittelbar in der alkalischen Lösung des Benzalazins, in welcher die Reduction vorgenommen wurde, erfolgen. Man giesst die Flüssigkeit vom Quecksilber ab, säuert mit Essigsäure an und versetzt mit Natriumnitrit unter Kühlung. Zuweilen scheidet sich der Nitrosokörper in dicken, öligen Tropfen aus, welche jedoch nach längerem Stehen unter Wasser vollständig krystallisiren. Die Krystalle werden abgesaugt, gut mit kaltem Wasser ausgewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält prachtvoll hellgelb gefärbte, grosse Krystalle, welche den Schmelzp. 89° zeigen.

Aus 26 Grm. Benzalazin wurden auf diese Weise 15 Grm. Nitrosodibenzylhydrazin erhalten, was einer Ausbeute von 51 %—52 % entspricht.

0,1620 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,4175 Grm. CO_2 und 0,0848 Grm. H_2O; entsprechend 0,11386 Grm. C und 0,00942 Grm. H.

0,1634 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 24 Ccm. N bei 13° und 775,7 Mm.; entsprechend 0,0289 Grm. N.

	Berechnet für $C_{14}H_{15}N_3O$:		Gefunden:
C_{14}	168	69,70 C	70,08 % C
H_{15}	15	6,20 H	5,71 „ H
N_3	42	17,42 N	17,72 „ N
O	16	6,68 O	6,49 „ O
M	241	100,00	100,00 %.

Symm. Nitrosodibenzylhydrazin ist in heissem Alkohol leicht löslich und krystallisirt bereits aus der warmen Lösung in schönen, gelben, wohlausgebildeten Säulen. Es ist vollkommen beständig gegen verdünnte Säuren und Alkalien, zeigt Liebermann's Nitrosoreaction aber reducirt Fehling'sche Lösung nicht.

Die Krystalle, welche aus Alkohol erhalten wurden, gehören dem triklinen System an.

Sie sind sehr breit in der makropinakoïdalen Zone entwickelt, mit vorherrschenden Prismen, verschiedenen Domen, einer Pyramide und wahrscheinlich auch einem schmalen Makropinakoïd. Die Ausbildung in der brachypinakoïdalen Zone ist nur sehr schmal. Die Auslöschungsschiefe $\frac{\parallel}{\parallel}\infty\breve{P}\infty$ ist eine verhältnissmässig nur geringe; für $\frac{\parallel}{\parallel}\infty\breve{P}\infty$ beträgt sie jedoch etwa 45°.

Einwirkung von conc. Salzsäure auf Nitrosodibenzylhydrazin.

Concentrirte wässrige, oder alkoholische Salzsäure wirken schon in der Kälte unter lebhafter Gasentwicklung auf Nitrosodibenzylhydrazin ein. Die Lösung entfärbt sich vollständig. Beim vorsichtigen Eindampfen hinterbleibt ein weisses, krystallinisches Salz, welches nach dem Umkrystallisiren den Schmelzp. 153° zeigt und sich als salzsaures Dibenzylhydrazin ausweist. Auf Zusatz von Alkali zur alkoholischen Lösung fällt nach dem Verdünnen mit Wasser die freie Basis vom Schmelzp. 65° aus.

0,1759 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,4352 Grm. CO_2 und 0,1180 Grm. H_2O; entsprechend 0,1187 Grm. C und 0,0123 Grm. H.

Berechnet für $C_{14}H_{17}N_2Cl$:			Gefunden:
C_{14}	168	67,60 C	67,48 % C
H_{17}	17	6,84 H	6,90 „ H.

Das so gewonnene salzsaure Dibenzylhydrazin wurde mit Natriumnitrit wieder in die Nitrosoverbindung vom Schmelzpunkt 89° übergeführt.

0,1615 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,4151 Grm. CO_2 und 0,0843 Grm. H_2O; entsprechend 0,1132 Grm. C und 0,00936 Grm. H.

0,1664 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 26,0 Ccm. N bei 23° und 739,6 Mm.; entsprechend 0,02927 Grm. N.

	Berechnet für $C_{14}H_{15}N_3O$:		Gefunden:
C_{14}	168	69,70 C	70,09 % C
H_{15}	15	6,20 H	5,79 „ H
N_3	42	17,42 N	17,59 „ N
O	16	6,68 O	6,53 „ O
M	241	100,00	100,00 %

Reduction des symm. Nitrosodibenzylhydrazins.

Nitrosodibenzylhydrazin wird leicht von reducirenden Mitteln angegriffen.

A) Energische Reduction.

Fügt man zu der alkoholischen Lösung des Nitrosokörpers etwas Eisessig und in kleinen Portionen Zinkstaub, so tritt lebhafte Erwärmung ein. Nach kurzer Zeit ist die über dem Zink stehende Lösung vollkommen entfärbt. Nach dem Abfiltriren wurde die Flüssigkeit stark alkalisch gemacht und mit Wasser verdünnt. Neben Zinkhydroxyd schied sich ein farbloses Oel mit aminartigem Geruch aus. Letzteres wurde mit Wasserdämpfen übergetrieben und in verdünnter Salzsäure aufgenommen. Nach dem Eindampfen des Destillates blieb eine farblose, krystallinische Masse zurück, von der ein Theil in absolutem Alkohol unlöslich war. Letzterer erwies sich durch Ueberführung in das Platindoppelsalz als reines Chlorammonium. Der lösliche Theil krystallisirte aus der alkoholischen Flüssigkeit in grossen, blättrigen Krystallen vom Schmelzp. 256° und gab beim Uebergiessen mit Alkali ein farbloses Oel, welches Benzylamin war.

Analyse des Platindoppelsalzes:

0,14 Grm. gaben nach dem Glühen 0,0614 Grm. Pt.

	Berechnet für $PtCl_6(NH_4)_2$:		Gefunden:
Pt	194	43,91 Pt	43,85 % Pt.

Analyse des salzs. Benzylamins:

0,1774 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3843 Grm. CO_2 und 0,1039 Grm. H_2O; entsprechend 0,1046 Grm. C und 0,01154 Grm. H.

0,1697 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 14,7 Ccm. N bei 20° und 769 Mm.; entsprechend 0,017 Grm. N.

0,1665 Grm. gaben, in wässriger Lösung mit $AgNO_3$ gefällt, 0,1671 Grm. AgCl; entsprechend 0,0413 Grm. Cl.

	Berechnet für $C_7H_{10}NCl$:		Gefunden:
C_7	84	58,44 C	58,50 % C
H_{10}	10	6,96 H	6,50 „ H
N	14	9,86 N	10,02 „ N
Cl	35,5	24,74 Cl	24,80 „ Cl
M	143,5	100,00	99,82 %.

Das Nitrosodibenzylhydrazin wurde also bei dieser Art von Reduction in Ammoniak und 2 Mol. Benzylamin verwandelt.

B) Schwache Reduction.

1. In alkalischer Lösung. Zu der alkoholischen Lösung des Nitrosokörpers wurde die für 4 Wasserstoffatome berechnete Menge 4 procent. Natriumamalgams bei Zimmertemperatur gesetzt. Es trat sofort eine lebhafte Reaction unter allmählicher Entfärbung der Lösung ein. Gegen Ende der Reaction roch die Flüssigkeit nach Ammoniak. Eine Probe lieferte mit Benzaldehyd nach dem Verdünnen mit Wasser und Ansäuern kein Condensationsprodukt. Eine andere Probe reducirte Fehling'sche Lösung auch beim Kochen nicht. Die Hauptmenge der Lösung wurde mit viel Wasser verdünnt. Es schied sich zum Theil nicht reducirtes Nitrosoprodukt, daneben Dibenzylhydrazin aus, welche gemeinsam abfiltrirt, durch Salzsäure getrennt und nach dem Umkrystallisiren durch die betreffenden Schmelzpunkte charakterisirt wurden.

2. In saurer Lösung. Bei diesen Versuchen wurden genau die Vorschriften eingehalten, welche E. Fischer[1]) für die Reduction der Nitrosamine und alkylirten Nitrosoharnstoffe vorschreibt. Nitrosodibenzylhydrazin wurde in Alkohol gelöst und eine genügende Menge Zinkstaub hinzugefügt. Zu dem mit Eiswasser gekühlten Gemisch wurde unter häufigem Durchschütteln in sehr kleinen Portionen die für 4 Wasserstoffatome berechnete Menge Eisessig hinzugegeben. Bei jedesmaligem Zusatz von Säure trat Erwärmung ein, die durch Kühlung des Gefässes sich bald verringerte. Die Temperatur von 12° wurde während der ganzen Dauer der Reaction nicht überschritten. Nach Zusatz der letzten Säuremenge wurde durch eine sofort entnommene Probe der Flüssigkeit Fehling'sche

[1]) Ann. Chem. 199, 288.

Lösung nicht reducirt; ebenso wenig nach 1, 2 und 3 Stunden oder an den folgenden Tagen. Nun wurde die Lösung von dem Zinkstaub abfiltrirt und mit Wasser verdünnt. Dabei schied sich ebenfalls noch nicht reducirtes Nitrosodibenzylhydrazin aus. Das Filtrat wurde alkalisch gemacht, wobei in weissen Blättchen Dibenzylhydrazin auskrystallisirte. Beide Körper zeigten ihre charakteristischen Schmelzpunkte.

Versuche, Dibenzylhydrazin in Diphenyl-p-Dimethylamin, $NH_2CH_2C_6H_4.C_6H_4CH_2NH_2$, umzuwandeln.

Versuch I. Uebergiesst man Dibenzylhydrazin mit concentrirter Salzsäure in der Kälte, so ballt es sich zu festen Klumpen zusammen, welche allmählich hart werden. Dieselben wurden aus Alkohol umkrystallisirt. Die erhaltenen farblosen Blätter zeigten den Schmelzp. 153° des salzsauren Dibenzylhydrazins; sie konnten leicht in die Nitrosoverbindung vom Schmelzp. 89° übergeführt werden.

Versuch II. Die freie Basis wurde mit concentrirter Salzsäure lange Zeit gekocht. Hierbei trat ein schwacher Geruch nach Benzaldehyd auf, der eine geringe Zersetzung des Dibenzylhydrazins anzeigte. Nach dem Erkalten schieden sich schöne Krystalle des salzsauren Dibenzylhydrazins vom Schmelzp. 153° aus. Aus der alkalisch gemachten Mutterlauge schied sich wieder die unveränderte Basis vom Schmelzpunkt 65° ab.

Versuch III. Auf Dibenzylhydrazin wurde kalte concentrirte Schwefelsäure gegossen. Die Basis löste sich in derselben allmählich auf. Durch Eingiessen in verdünnte Natronlauge wurde die unveränderte Basis in farblosen Blättern vom Schmelzp. 65° zurückerhalten und durch Ueberführung in die gelbe Nitrosoverbindung charakterisirt.

Aus diesen Versuchen ergiebt sich, dass symm. Dibenzylhydrazin durch Mineralsäuren nicht in einen benzidinähnlichen Körper umgewandelt werden kann.

Bis-Azidiphenylmethan, $\begin{matrix} C_6H_5CH_2.N{-}N.CH_2C_6H_5 \\ C_6H_5CH_2.N{-}N.CH_2C_6H_5 \end{matrix}$.

Symm. Dibenzylhydrazin wird in alkoholischer, leichter noch in benzolischer Lösung durch Quecksilberoxyd schon bei

geringer Erwärmung zu einem vollkommen farblosen Körper oxydirt, der aus Alkohol in schönen langen Nadeln vom Schmelzp. 152° erhalten wird. Es ist rathsam, nicht mehr als die berechnete Menge Quecksilberoxyd zur Oxydation zu verwenden, da bei einem grösseren Ueberschuss desselben die Bildung einer bedeutenden Menge Benzalazin bemerkbar wird.

1. 0,1592 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,4759 Grm. CO_2 und 0,0964 Grm. H_2O; entsprechend 0,1299 Grm. C und 0,0107 Grm. H.

2. 0,1515 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,4459 Grm. CO_2 und 0,0886 Grm. H_2O; entsprechend 0,1216 Grm. C und 0,00984 Grm. H.

0,1319 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 14,7 Ccm. N bei 10° und 770 Mm.; entsprechend 0,01784 Grm. N.

	Berechnet für $C_{28}H_{28}N_4$:		Gefunden: 1.	2.
C_{28}	336	80,10 C	80,52 C	80,27 % C
H_{28}	28	6,57 H	6,72 H	6,50 „ H
N_4	56	13,33 N	—	13,53 „ N
M	420	100,00 C	—	99,30 % .

Bestimmung der Molekulargrösse von Bis-Azidiphenylmethan durch Erniedrigung des Erstarrungspunktes seiner Lösung in Eisessig:

	Gebrauchter Eisessig	Angewandte Substanz	Procentgehalt der Lösung	Gefrierpunkt des Eisessig	Gefrierpunkt der Lösung	Depression
1.	18,2 Grm.	0,0748 Grm.	0,4109 %	3,745	3,69	0,045
2.	22,85 „	0,2732 „	1,195 „	1,67	1,27	0,4

	Berechnet für $C_{28}H_{28}N_4$:	Gefunden: 1.	2.
M	420	423	422.

Bis-Azidiphenylmethan ist in Alkohol schwer, in Benzol leicht löslich. In Aether ist es fast unlöslich, in Eisessig löst es sich in der Wärme leicht und fällt auf Zusatz von Wasser wieder aus. Gegen verdünnte Säuren und Alkalien ist es vollkommen beständig. Beim Erhitzen für sich im Glührröhrchen verpufft es mit starker Rauchentwicklung.

Zersetzung des Bis-Azidiphenylmethans durch concentrirte Salzsäure.

Bis-Azidiphenylmethan wird beim Erwärmen mit concentrirter alkoholischer Salzsäure glatt in 1 Mol. Benzalazin und 1 Mol. salzsaures Dibenzylhydrazin gespalten.

4 Grm. wurden mit der 5fachen Menge concentrirter alkoholischer Salzsäure übergossen und einige Zeit am Rückflusskühler gekocht. Es tritt keine Stickstoffentwicklung auf. Die nach beendeter Zersetzung gelb gefärbte Lösung wurde mit kaltem Wasser behandelt, wobei sich alles gebildete Benzalazin in gelben Flocken ausschied. Nach Klärung der Flüssigkeit wurde das Benzalazin abgesogen, gewaschen und nach dem Trocknen im Exsiccator gewogen. Das gesammte Filtrat wurde eingeengt und in einem gewogenen Glasschälchen auf dem Wasserbade fast zur Trockne verdampft. Schliesslich wurde das zurückgebliebene salzsaure Dibenzylhydrazin völlig bei 100° getrocknet und gewogen.

	Berechnet:	Gefunden:
Benzalazin	1,9 Grm.	1,96 Grm.
salzs. Dibenzylhydrazin	2,3 „	1,99 „.

Tetrabrombenzalazin, $C_6H_5CHBr.NBr.NBr.CHBrC_6H_5$.

Lässt man zu einer kalten Lösung von Benzalazin in trocknem Chloroform oder besser in Tetrachlorkohlenstoff die zur Aufnahme von 4 Atomen berechnete Menge Brom allmählich zufliessen, so fällt alsbald ein prachtvoll rothes, grob krystallinisches Pulver aus, welches abgesogen und mit dem Lösungsmittel gewaschen wird. Man kann die Substanz aus reinem, trocknem Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisiren. Schmelzp. 134°. Nur das ganz frisch bereitete und sofort im Vacuum getrocknete Produkt ergab die richtige Zusammensetzung.

1. 0,3370 Grm. gaben, mit CuO und $PbCrO_4$ verbrannt, 0,4164 Grm. CO_2 und 0,0815 Grm. H_2O; entsprechend 0,11356 Grm. C u. 0,00905 Grm. H.

0,3392 Grm. gaben, mit CuO und $PbCrO_4$ verbrannt, 17 Ccm. N bei 21° und 760,6 Mm.; entsprechend 0,01935 Grm. N.

0,3143 Grm. gaben nach Carius 0,4502 Grm. AgBr; entsprechend 0,190 Grm. Br.

2. 0,1808 Grm. gaben, mit CuO und $PbCrO_4$ verbrannt, 0,2194 Grm. CO_2 und 0,0369 Grm. H_2O; entsprechend 0,0598 Grm. C und 0,0041 Grm. H.

0,2487 Grm. gaben, mit CuO und $PbCrO_4$ verbrannt, 14,2 Ccm. N bei 22° und 756,2 Mm.; entsprechend 0,011999 Grm. N.

0,3210 Grm. gaben nach Carius 0,2828 Grm. AgBr; entsprechend 0,120 Grm. Br.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}N_2Br_4$:		Gefunden: 1.	2.
C_{14}	168	31,90 C	33,69 C	33,07 % C
H_{12}	12	2,27 H	2,68 H	2,26 „ H
N_2	28	5,53 N	5,70 N	6,30 „ N
Br_4	320	60,50 Br	58,82 Br	59,65 „ Br
M	528	100,00	100,89	101,28 % .

Behandelt man das frische Bromprodukt nicht ganz genau unter den angegebenen Vorsichtsmassregeln, so erhält man in der Analyse viel zu wenig Brom. Gefunden wurden z. B. 54,48%, 53,09%, 45,4%, 45,1%, 44,4%, 43,1% Brom.

Tetrabrombenzalazin verliert an feuchter Luft die rothe Farbe in wenig Tagen, ohne dass Brom als solches entweicht. Es hinterbleibt eine gelbe, krystallinische Masse, welche lebhaft Feuchtigkeit anzieht und mit der Zeit vollständig zerfliesst. Die Flüssigkeit besteht zum grössten Theil aus in wässrigem Bromwasserstoff gelöstem Benzalazin. Tetrabrombenzalazin schmilzt unzersetzt bei 134° zu einem rothen Oele, welches bei weiterem Erwärmen nur Spuren von freiem Brom abgiebt. Der Schmelzfluss erstarrt wieder krystallinisch. Die Verbindung überträgt Brom auf fast alle Lösungsmittel und kann daher nur aus Körpern wie Chloroform oder Chlorkohlenstoff umkrystallisirt werden. In kaltem Wasser ist die Verbindung zunächst unlöslich, wird aber von warmem Wasser unter Stickstoffentwicklung zersetzt. Es entstehen Benzaldehyd, Bromwasserstoff und etwas Benzalazin.

Körper $(C_{17}H_{13}N_3)_2$.

Stellt man Tetrabrombenzalazin aus Benzalazin in Chloroformlösung mit überschüssigem Brom dar, so erhält man kaum mehr als die Hälfte der Ausbeute. Es nimmt jedenfalls das Chloroform an der Reaction theil. Denn lässt man Brom auf eine Lösung von Benzalazin in Tetrachlorkohlenstoff einwirken, so erhält man quantitativ und in sehr

schöner Form den Tetrabromkörper. Erhalten wurden aus 2 Grm. Benzalazin 5 Grm. Brombenzalazin (berechnet 5,2 Grm.). Das rothe Filtrat, welches von mehreren Darstellungen von Tetrabrombenzalazin in Chloroformlösung gesammelt wurde, enthält zunächst keine Spur, nach einigen Tagen aber grosse Mengen von Bromwasserstoff. Chloroform und Bromwasserstoff wurden auf dem Wasserbade abdestillirt. Es hinterblieb ein rothes Oel, welches beim Eingiessen in Wasser gelbliche Klumpen einer festen Substanz ausschied. Der ölige Theil wurde von diesen durch Aether leicht getrennt und erwies sich als Benzaldehyd. Die feste Masse wurde aus siedendem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt und ergab als einfachste Zusammensetzung die Formel $C_{17}H_{13}N_3$.

1. 0,1527 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,4413 Grm. CO_2 und 0,0709 Grm. H_2O; entsprechend 0,12035 Grm. C und 0,00787 Grm. H.

0,1814 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 26 Ccm. N bei 19° und 760,8 Mm.; entsprechend 0,02988 Grm. N.

2. 0,1660 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,4796 Grm. CO_2 und 0,0806 Grm. H_2O; entsprechend 0,1308 Grm. C und 0,00795 Grm. H.

	Berechnet auf $C_{17}H_{13}N_3$:		Gefunden: 1.	2.
C_{17}	204	78,80 C	78,81 C	78,79 % C
H_{13}	13	4,93 H	5,15 H	4,8 „ H
N_3	42	16,27 N	16,27 N	— „ N
M	259	100,00	100,23	— % .

Bestimmung der Molekulargrösse durch Erniedrigung des Erstarrungspunktes einer Lösung der Substanz:

I. in Nitrobenzol:

	Gebrauchtes Nitrobenzol	Angewandte Substanz	Procentgehalt der Lösung	Gefrierpunkt von Nitrobenzol	Gefrierpunkt von der Lösung	Depression
	28,5 Grm.	0,7069 Grm.	2,48	2,91	2,43	0,48

II. in Eisessig:

	Gebrauchter Eisessig	Angewandte Substanz	Procentgehalt der Lösung	Gefrierpunkt von Eisessig	Gefrierpunkt von der Lösung	Depression
1.	24,6 Grm	0,5895 Grm.	2,39	3,66	3,39	0,27
2.	24,6 „	0,6598 „	2,68	3,39	3,12	0,27

	Berechnet:	Gefunden:		
		I.	II.	
			1.	2.
M	518	516,6	577	582.

Es scheint aus diesen Versuchen hervorzugehen, dass die einfachste Formel $C_{17}H_{13}N_3$ verdoppelt werden muss. Ein Körper von der Formel $C_{34}H_{26}N_6$ besitzt die Molekulargrösse: 518. Die Constitution dieser Verbindung ist unbekannt. Grosse farblose Prismen vom scharfen Schmelzp. 207°, welche sehr schwer in Wasser löslich sind, schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether, leichter in heissem Alkohol oder Benzol, und ziemlich leicht in Eisessig oder Nitrobenzol. Der Körper verhält sich gegen Säuren wie eine schwache Base und ist im übrigen sehr indifferent. Weitere Untersuchungen sind über denselben noch nicht angestellt worden.

Tetrabrombenzalazin und Aceton.

In durch Bisulfit gereinigtes trocknes Aceton wurde in kleinen Portionen Tetrabrombenzalazin eingetragen. Die anfangs rothe Lösung wurde nach wenig Augenblicken völlig farblos. Es zeigte sich keine Gasentwicklung. Die Flüssigkeit nimmt einen furchtbaren, zu Thränen reizenden Geruch an. Bei Zusatz von Aether fällt sogleich gelbes, krystallinisches Doppel-Bromwasserstoff-Benzalazin aus. Das Filtrat von letzterem wurde der Destillation unterworfen. Auf dem Wasserbade geht Aether und überschüssiges Aceton über, dann durch langsam gesteigerte Evacuation die letzten Antheile von Aceton, bis schliesslich bei 70° unter 20 Mm. Druck ein farbloses Oel überging, das sich als Monobromaceton erwies.

0,3160 Grm. gaben nach Carius 0,4352 Grm. AgBr; entsprechend 0,1850 Grm. Br.

	Berechnet für C_3H_5OBr:		Gefunden:
Br	80	58,39 Br	58,54 % Br.

Analyse des bromwasserstoffsauren Benzalazins:

0,1320 Grm. gaben nach Carius 0,138 Grm. AgBr; entsprechend 0,05872 Grm. Br.

	Berechnet für $C_{14}H_{14}N_2Br_2$:		Gefunden:
Br	80	43,24 Br	44,48 % Br.

Tetrabrombenzalazin und Alkohol.

Tetrabrombenzalazin löst sich in absolutem Alkohol leicht schon in der Kälte unter lebhafter Stickstoffentwicklung auf. Die Flüssigkeit entfärbt sich dabei vollkommen. Der Stickstoff wurde durch das verdrängte Luftvolum in bekannter Weise[1]) gemessen.

1. 0,5028 Grm. gaben bei 17° und 760 Mm. 21 Ccm. N; entsprechend 0,02364 Grm. N.

2. 0,7072 Grm gaben bei 17° nnd 760 Mm. 26,5 Ccm. N; entsprechend 0,02982 Grm. N.

3. 0,5701 Grm. gaben bei 17° und 760 Mm. 22,0 Ccm. N; entsprechend 0,0253 Grm. N.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}N_2Br_4$:		Gefunden:		
			1.	2.	3.
N_2	28	5,3 N	4,72 N	4,26 N	4,48 % N.

Wie man sieht, wird der Stickstoff nur annähernd vollständig abgespalten; es findet sich dem entsprechend auch im Rückstand stets etwas Benzalazin.

Die alkoholische Auflösung des Tetrabromids wird im Vacuum auf dem Wasserbade fractionirt. Zunächst gehen Bromäthyl und überschüssiger Alkohol über, Bromwasserstoff ist nicht vorhanden. Die Hauptmenge geht bei 50° unter 15 Mm. Druck als farbloses, eigenthümlich ätherisch riechendes Oel über, welches einen Bromgehalt bis zu 14% aufwies. Die Zusammensetzung dieses Oeles ist noch nicht festgestellt.[2]) Es ist identisch mit dem durch Zersetzen von auf anderem Wege bereitetem Benzalbromid mit Alkohol erhaltenem Oel. Beide Oele wurden durch Wasser in Benzaldehyd, Alkohol und Bromwasserstoff zerlegt.

Zum Vergleich wurde reines Benzalbromid aus Bittermandelöl und Bromphosphor dargestellt. Dasselbe ist merkwürdiger Weise ein noch wenig untersuchter Körper und Angaben über seine Darstellung finden sich nur bei Michaelson, Lippmann.[3]) Die Quellen zu diesen Angaben haben wir nicht benutzen können.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 38, 417.

[2]) Eine Brombestimmung nach Carius explodirte äusserst heftig, als die Salpetersäure in der Kälte das Oel benetzte. Herr Dr. Queden feldt wurde dabei unglücklicher Weise schwer verletzt. Th. Curtius.

[3]) Bull. poc. chim. 4, 251.

Phosphorpentabromid wirkt unter Erwärmung auf Benzaldehyd ein. In 70,3 Grm. Benzaldehyd werden allmählich 286 Grm. Phosphorpentabromid eingetragen. Praktischer lässt man auf das im geschlossenen Kolben abgewogene Phosphorpentabromid langsam die angegebene Menge Benzaldehyd träufeln. Das Gemisch wird längere Zeit am Rückflusskühler gekocht und das sich daneben bildende Phosphoroxybromid, welches bereits in der Vorlage zu grossen farblosen Blättern erstarrt, ohne Kühler abdestillirt. Das zurückgebliebene Benzalbromid wird unter vermindertem Druck fractionirt und geht die Hauptmenge constant bei 156° unter 23 Mm. Druck über.

Benzalbromid ist ein an der Luft rauchendes, farbloses, schweres Oel vom spec. Gew. = 1,51 bei 15° nach Westfal. Es hat stark lichtbrechende Eigenschaften. Eine Bestimmung seines Brechungsexponenten wurde im hiesigen physikalischen Institut ausgeführt. Die Messungen wurden mit dem Spectrometer vorgenommen; das Oel wurde in die Höhlung eines Prismas eingelassen.

1. Berechnung des Prismenwinkels.

Für die eine brechende Kante war die Ablesung auf dem Spectrometer, auf das scharfe Bild des Spaltes eingestellt $85° 34' = a$.

Für die zweite brechende Kante $187° 53' = b$.

Prismenwinkel $= \frac{b - a}{2} = 51° 5' = g$.

2. Berechnung des Brechungsindex.

Für den Lichtstrahl einer Natriumflamme war die Ablesung auf dem Spectrometer $173° 20' = x$.

Für den durch das Benzalbromid-Prisma abgelenkten Lichtstrahl war die Ablesung auf dem Spectrometer eingestellt im Minimum der Ablenkung für die D-Linie $175° 30' = y$.

Ablenkung $y - x = 32° 10' = D$.

Brechungsexponent $n = \frac{\sin \frac{1}{2}(D + g)}{\sin \frac{1}{2} g} = 1{,}541$.

Benzalbromid besitzt demnach den Brechungsexponenten $n_D = 1{,}541$. Es siedet unter 20 Mm. Druck bei 155° unzersetzt. Durch Wasser wird es in der Kälte sofort in Benzaldehyd und Bromwasserstoff gespalten!

Mit Alkohol reagirt Benzalbromid eigenthümlich. Es müsste analog der Einwirkung von Benzalchlorid auf Alkohol[1]) im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_5CHCl_2 + 2C_2H_5OH = C_6H_5CH\langle\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix} + 2HCl,$$

Benzalchlorid — Benzylenglycoläther

Benzylenglycoläthyläther erhalten werden unter Abspaltung von Bromwasserstoff. Es entsteht aber Bromäthyl, welches bei 39° übergeht und eine ätherische Flüssigkeit, welche unter 20 Mm. Druck bei 50°—60° destillirt. Letztere ist noch bromhaltig und zerfällt durch Wasser in der Kälte alsbald in Benzaldehyd, Alkohol und Bromwasserstoff. Dieser Körper konnte noch nicht genauer untersucht werden. Er ist aber jedenfalls identisch mit dem bei der Zersetzung von Tetrabrombenzalazin und Alkohol erhaltenen Produkt.

Lässt man Alkohol auf Tetrabrombenzalazin einwirken und giesst die entstandene klare Flüssigkeit in kaltes Wasser, so wird sie sofort in Benzaldehyd und Bromwasserstoff, wie leicht nachgewiesen werden konnte, zerlegt. Zog man den Benzaldehyd mit Aether aus und verdunstete, so blieb nach dem Uebergang des Benzaldehyds etwas hochsiedendes Oel übrig, welches bald krystallinisch wurde und sich als Benzalazin auswies. Die Menge dieses Körpers entsprach der bei der Zersetzung des Tetrabrombenzalazins durch Alkohol nicht abgegebenen Stickstoffmenge. Ebenso wurde in den letzten Tropfen des Destillates, welches Bromäthyl und unter 20 Mm. Druck ein bei 50° siedendes Oel gegeben hatte, Benzalazin gefunden.

Einfach-chlorwasserstoffsaures Benzalazin, $C_6H_5CH:N.NClCH_2C_6H_5$.

Aus der ätherischen Lösung von Benzalazin wird durch trocknes Salzsäuregas sofort in gelblichen Flocken einfach salzsaures Benzalazin vom Schmelzp. 150° gefällt.

0,1522 Grm. gaben nach Carius 0,0921 Grm. AgCl; entsprechend 0,0228 Grm. Cl.

	Berechnet für $C_{12}H_{13}N_2Cl$:		Gefunden:
Cl	35,5	14,45 Cl	14,98 % Cl.

[1]) Ann. Chem. 102, 356.

Benzalazin und Chlor.

Benzalazin wird in Chloroform gelöst, und in die erkaltete Lösung trocknes Chlorgas bis zur Sättigung eingeleitet. Die Lösung erwärmt sich und muss abgekühlt werden. Nach dem Verdunsten des Chloroforms bleibt ein röthlich gefärbtes Oel zurück, welches bald krystallinisch wird. Die aus Alkohol umkrystallisirten Nadeln zeigten den Schmelzp. 57°. Der Körper wurde noch nicht analysirt.

Benzalazin und Jod.

Benzalazin wird mit der für 4 Atome berechneten Menge Jod zusammengeschmolzen. Die erkaltete tiefblaue Schmelze wird aus Alkohol umkrystallisirt. Stahlblaue Nadeln vom Schmelzp. 150°. Auch dieser Körper wurde noch nicht weiter untersucht.

Abgeschlossen, Kiel, im Februar 1896.

Ueber die Einwirkung von salpetriger Säure auf die aliphatischen Ketone $CH_3.CH_2.CO.CH_2.R$;

von

G. Ponzio und A. De-Gaspari.

Wenn salpetrige Säure auf die aliphatischen Ketone $CH_3.CO.CH_2.R$ einwirkt, so bildet sich eine Isonitrosoverbindung $CH_3.CO.C(NOH).R$, die auch als Monoxim von einem α-Diketone betrachtet werden kann; nun haben wir uns vorgenommen, zu untersuchen, welche von den zwei Methylengruppen in den Ketonen $CH_3.CH_2.CO.CH_2.R$ von salpetriger Säure angegriffen wird.

Aus folgenden Versuchen gelangten wir zu dem Schluss, dass: bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die Ketone $CH_3.CH_2.CO.CH_2.R$ (wenigstens in denen,

welche bis neun Kohlenstoffatome enthalten[1]), wenn die Ketone eine normale Structur besitzen, immer zwei Isonitrosoketone gebildet werden, und wenn die Ketone eine tertiäre Structur haben, nur ein Isonitrosoketon gebildet wird; in diesem letzteren Falle ist es immer der Wasserstoff der Methylengruppe des normalen und niemals der des tertiären Alkoholradicals, welches durch die NOH-Gruppe ersetzt wird.

Wie man sieht, ist die Analogie zwischen der Wirkungsweise von Salpetersäure und von salpetriger Säure auf die Ketone[2]) eine vollkommene, auch in dem Falle des Aethylpentadecylketons; die Ketone, welche mit Salpetersäure nur ein α-Diketon liefern, geben mit salpetriger Säure nur eine Isonitrosoverbindung, und die Ketone, welche mit Salpetersäure zwei α-Diketone liefern, geben mit salpetriger Säure zwei Isonitrosoketone. Solche Analogie ist eine neue und wichtige Bestätigung von der Genauigkeit der schon gemachten Hypothese über den Mechanismus der Oxydation der Ketone mit Salpetersäure[3]), nach der sich zuerst das Isonitrosoketon bildet, welches nachher durch Hydrolyse das Diketon giebt.

Die untersuchten Ketone, das Aethylisobutylketon einbegriffen, mit dem der eine von uns sich schon beschäftigt hat[4]), und die daraus gebildeten Isonitrosoketone sind hier neben einander geordnet.

Aus $CH_3.CH_2.CO.CH_2.CH_2.CH_3$	$\begin{cases} CH_3.C(NOH).CO.CH_2.CH_2.CH_3 \\ CH_3.CH_2.CO.C(NOH)\,CH_2.CH_3 \end{cases}$
Aus $CH_3.CH_2.CO.CH_2.(CH_2)_2.CH_3$	$\begin{cases} CH_3.C(NOH).CO.CH_2.(CH_2)_2.CH_3 \\ CH_3.CH_2.CO.C(NOH).(CH_2)_2.CH_3 \end{cases}$
Aus $CH_3.CH_2.CO.CH_2.(CH_2)_3.CH_3$	$\begin{cases} CH_3.C(NOH).CO.CH_2.(CH_2)_3.CH_3 \\ CH_3.CH_2.CO.C(NOH).(CH_2)_3.CH_3 \end{cases}$
Aus $CH_3.CH_2.CO.CH_2.CH(CH_3)_2$	$CH_3.C(NOH).CO.CH_2.CH(CH_3)_2$
Aus $CH_3.CH_2.CO.(CH_2)_2.CH(CH_3)_2$	$CH_3.C(NOH).CO.(CH_2)_2.CH(CH_3)_2$
Aus $CH_3.CH_2.CO.(CH_2)_3.CH(CH_3)_2$	$CH_3.C(NOH).CO.(CH_2)_3.CH(CH_3)_2$.

[1]) Wir haben auch mit Aethylpentadecylketon Versuche gemacht; es scheint, dass für dieses Keton, welches ein hochmolekulares Gewicht besitzt, die allgemeine Regel nicht anwendbar ist; wir behalten uns jedoch vor, darauf zurückzukommen.

[2]) Siehe die Abhandlung von Fileti und Ponzio „über die Umwandlung in α-Diketone" (dies. Journ. [2] **58**, 362).

[3]) Dies. Journ. [2] **51**, 498 (1895) und **55**, 186 (1897).

[4]) Ponzio, Gazz. Chim. **27**, I, 276 (1895).

Benzalazin und Chlor.

Benzalazin wird in Chloroform gelöst, und in die erkaltete Lösung trocknes Chlorgas bis zur Sättigung eingeleitet. Die Lösung erwärmt sich und muss abgekühlt werden. Nach dem Verdunsten des Chloroforms bleibt ein röthlich gefärbtes Oel zurück, welches bald krystallinisch wird. Die aus Alkohol umkrystallisirten Nadeln zeigten den Schmelzp. 57°. Der Körper wurde noch nicht analysirt.

Benzalazin und Jod.

Benzalazin wird mit der für 4 Atome berechneten Menge Jod zusammengeschmolzen. Die erkaltete tiefblaue Schmelze wird aus Alkohol umkrystallisirt. Stahlblaue Nadeln vom Schmelzp. 150°. Auch dieser Körper wurde noch nicht weiter untersucht.

Abgeschlossen, Kiel, im Februar 1896.

Ueber die Einwirkung von salpetriger Säure auf die aliphatischen Ketone $CH_3.CH_2.CO.CH_2.R$;

von

G. Ponzio und A. De-Gaspari.

Wenn salpetrige Säure auf die aliphatischen Ketone $CH_3.CO.CH_2.R$ einwirkt, so bildet sich eine Isonitrosoverbindung $CH_3.CO.C(NOH).R$, die auch als Monoxim von einem α-Diketone betrachtet werden kann; nun haben wir uns vorgenommen, zu untersuchen, welche von den zwei Methylengruppen in den Ketonen $CH_3.CH_2.CO.CH_2.R$ von salpetriger Säure angegriffen wird.

Aus folgenden Versuchen gelangten wir zu dem Schluss, dass: bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die Ketone $CH_3.CH_2.CO.CH_2.R$ (wenigstens in denen,

welche bis neun Kohlenstoffatome enthalten[1]), wenn die Ketone eine normale Structur besitzen, immer zwei Isonitrosoketone gebildet werden, und wenn die Ketone eine tertiäre Structur haben, nur ein Isonitrosoketon gebildet wird; in diesem letzteren Falle ist es immer der Wasserstoff der Methylengruppe des normalen und niemals der des tertiären Alkoholradicals, welches durch die NOH-Gruppe ersetzt wird.

Wie man sieht, ist die Analogie zwischen der Wirkungsweise von Salpetersäure und von salpetriger Säure auf die Ketone[2]) eine vollkommene, auch in dem Falle des Aethylpentadecylketons; die Ketone, welche mit Salpetersäure nur ein α-Diketon liefern, geben mit salpetriger Säure nur eine Isonitrosoverbindung, und die Ketone, welche mit Salpetersäure zwei α-Diketone liefern, geben mit salpetriger Säure zwei Isonitrosoketone. Solche Analogie ist eine neue und wichtige Bestätigung von der Genauigkeit der schon gemachten Hypothese über den Mechanismus der Oxydation der Ketone mit Salpetersäure[3]), nach der sich zuerst das Isonitrosoketon bildet, welches nachher durch Hydrolyse das Diketon giebt.

Die untersuchten Ketone, das Aethylisobutylketon einbegriffen, mit dem der eine von uns sich schon beschäftigt hat[4]), und die daraus gebildeten Isonitrosoketone sind hier neben einander geordnet.

Aus $CH_3.CH_2.CO.CH_2.CH_2.CH_3$	$\begin{cases} CH_3.C(NOH).CO.CH_2.CH_2.CH_3 \\ CH_3.CH_2.CO.C(NOH)\,CH_2.CH_3 \end{cases}$
Aus $CH_3.CH_2.CO.CH_2.(CH_2)_2.CH_3$	$\begin{cases} CH_3.C(NOH).CO.CH_2.(CH_2)_2.CH_3 \\ CH_3.CH_2.CO.C(NOH).(CH_2)_2.CH_3 \end{cases}$
Aus $CH_3.CH_2.CO.CH_2.(CH_2)_3.CH_3$	$\begin{cases} CH_3.C(NOH).CO.CH_2.(CH_2)_3.CH_3 \\ CH_3.CH_2.CO.C(NOH).(CH_2)_3.CH_3 \end{cases}$
Aus $CH_3.CH_2.CO.CH_2.CH(CH_3)_2$	$CH_3.C(NOH).CO.CH_2.CH(CH_3)_2$
Aus $CH_3.CH_2.CO.(CH_2)_2.CH(CH_3)_2$	$CH_3.C(NOH).CO.(CH_2)_2.CH(CH_3)_2$
Aus $CH_3.CH_2.CO.(CH_2)_3.CH(CH_3)_2$	$CH_3.C(NOH).CO.(CH_2)_3.CH(CH_3)_2$.

[1]) Wir haben auch mit Aethylpentadecylketon Versuche gemacht; es scheint, dass für dieses Keton, welches ein hochmolekulares Gewicht besitzt, die allgemeine Regel nicht anwendbar ist; wir behalten uns jedoch vor, darauf zurückzukommen.

[2]) Siehe die Abhandlung von Fileti und Ponzio „über die Umwandlung in α-Diketone“ (dies. Journ. [2] **58**, 362).

[3]) Dies. Journ. [2] **51**, 498 (1895) und **55**, 186 (1897).

[4]) Ponzio, Gazz. Chim. **27**, I, 276 (1895).

Um die Structur der in den verschiedenen Fällen erhaltenen Isonitrosoketone festzustellen, liessen wir Stickstofftetroxyd einwirken unter den Bedingungen, die in einer früheren Arbeit von einem von uns beschrieben sind[1]); und von dem untstehenden Dinitrokohlenwasserstoff haben wir die Stellung der NOH-Gruppe abgeleitet.

Nehmen wir z. B. an, dass aus einem Ketone $CH_3.CH_2.CO.CH_2.R$ die Mischung der zwei isomeren Isonitrosoketone:

$$CH_3.C(NOH).CO.CH_2.R \text{ und}$$
$$CH_3.CH_2.CO.C(NOH).R$$

entstanden ist; diese würden durch Einwirkung des Stickstofftetroxyds, wodurch die NOH-Gruppe durch die N_2O_4-Gruppe ersetzt wird, die zwei Acyldinitrokohlenwasserstoffe:

$$CH_3.C(N_2O_4).CO.CH_2.R \text{ und}$$
$$CH_3.CH_2.CO.C(N_2O_4).R$$

liefern, die bei der Hydrolyse neben den zwei fetten Säuren:

$$COOH.CH_2.R \text{ und}$$
$$CH_3.CH_2.COOH$$

die zwei Dinitrokohlenwasserstoffe:

$$CH_3.CH(N_2O_4) \text{ und}$$
$$CH(N_2O_4).R$$

geben würden; diese letzteren sind leicht trennbar durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Kaliumsalze.

Wenn man jedoch von einem einzigen Isonitrosoketone ausgeht, so erhält man nur einen Dinitrokohlenwasserstoff.

Aethylpropylketon.

Das Keton, mit Amylnitrit und Chlorwasserstoffsäure nach dem Verfahren von Claisen und Manasse[2]) behandelt, liefert ein nur wenig gefärbtes Oel, das nach der Analyse die Formel $C_6H_{11}NO_2$ hat.

	Berechnet für $C_6H_{11}NO_2$:	Gefunden:
N	10,85	10,50 %.

Dieses Oel ist eine Mischung von zwei isomeren Isonitrosoketonen:

---

[1]) A. a. O. S. 272.

[2]) Ber. 22, 526 (1889).

$$CH_3.C(NOH).CO.CH_2.CH_2.CH_3 \text{ und}$$
$$CH_3.CH_2.CO.C(NOH).CH_2.CH_3;$$

in der That, wenn man seine Lösung in absolutem Aether mit der theoretischen Menge Stickstofftetroxyd behandelt, nach beendigter Gasentwicklung den Aether wiederholt, um die gebildeten Acyldinitrokohlenwasserstoffe zu zersetzen, mit einer concentrirten Lösung Kaliumcarbonat schüttelt, und endlich die alkalische gelbe Lösung mit Chlorwasserstoffsäure versetzt und mit Aether extrahirt, so erhält man Dinitroäthan und Dinitropropan, welche durch fractionirte Krystallisation der Mischung ihrer Kaliumsalze getrennt werden. Die wenig lösliche, nicht am Lichte veränderliche Portion war Dinitropropankalium:

	Berechnet für $C_3H_3KN_2O_4$:	Gefunden:
K	22,67	22,98 %

die löslichere, am Lichte eine rothe Färbung annehmende Portion war Dinitroäthankalium:

	Berechnet für $C_2H_3KN_2O_4$:	Gefunden:
K	24,68	24,62 %.

Zu demselben Schluss gelangten wir, indem wir die Mischung der Isonitrosoketone nach dem Auwers'schen Verfahren in die Mischung der Dioxime:

$$CH_3.C(NOH).C(NOH).CH_2.CH_2.CH_3 \text{ und}$$
$$CH_3.CH_2.C(NOH).C(NOH).CH_2.CH_3$$

des Acetylbutyryls und des Dipropionyls umwandelten: durch fractionirte Krystallisation erhält man zwei bei 162°—166° und bei 152°—159° schmelzende Portionen, die für sich (mit 20 procent. Schwefelsäure) in Diketone und nachher (mit Phenylhydrazin) in Osazone umgewandelt, zwei Osazone geben. Das eine, bei 135°—136° schmelzend, ward als Acetylbutyryloxazon erkannt; das andere, bei 160°—161° schmelzend war Dipropionylosazon.

	Berechnet für $C_{18}H_{22}N_4$:	Gefunden: 1.	2.
N	19,04	19,20	19,01 %.

Aethylbutylketon.

Dieses Keton war noch nicht bekannt; wir haben es nach dem Wagner'schen Verfahren[1]) mit einer fast theoretischen Ausbeute dargestellt, indem wir 1 Mol. Zinkäthyl[2]) auf 2 Mol. normales Valerylchlorid einwirken liessen. Es ist eine Flüssigkeit von angenehmem Geruch, die bei 147° — 148° (Bar. = 742,9 Mm.) siedet.

	Berechnet für $C_7H_{14}O$:	Gefunden:
C	73,68	73,76 %
H	12,28	12,47 „.

Mit Amylnitrit nach der gewöhnlichen Methode behandelt, liefert es ein kaum gefärbtes Oel, das die Zusammensetzung $C_7H_{12}NO_2$ ergab:

	Berechnet für $C_7H_{13}NO_2$:	Gefunden:
N	9,79	9,58 %.

Es ist eine Mischung von den zwei isomeren Isonitrosoketonen,

$$CH_3.C(NOH).CO.CH_2.(CH_2)_2.CH_3 \text{ und}$$
$$CH_3.CH_2.CO.C(NOH).(CH_2)_2.CH_3.$$

Nach derselben Methode, die unter „Aethylpropylketon" beschrieben ist, mit Stickstofftetroxyd bnhandelt, ergab es die Kaliumsalze des Dinitrobutans und des Dinitroäthans, das letztere jedoch nicht vollkommen rein.

	Berechnet für $C_4H_7KN_2O_4$:	Gefunden:
K	20,93	20,89 %.
	Berechnet für $C_2H_3KN_2O_4$:	Gefunden:
K	24,68	24,12 %.

Aethylamylketon.

Béhal[3]) hatte früher dieses Keton durch Hydratation des Methyläthylacetylens erhalten. Wir haben es auf eine bequemere Weise und mit vortrefflicher Ausbeute erhalten, in-

---

[1]) Dies. Journ. [2] **44**, 261 (1891).

[2]) Das Zinkäthyl war nach der Methode von Fileti und Cantalupo (Gazz. Chim. **22**, II, 387 (1892) ganz einfach dargestellt.

[3]) Bull. **50**, 359 (1888).

dem wir, nach der gewöhnlichen Methode, Zinkäthyl auf Caproylchlorid[1]) einwirken liessen.

	Berechnet für $C_8H_{16}O$:	Gefunden:
C	75,00	74,92 %
H	12,50	12,64 „.

Durch Einwirkung des Amylnitrits liefert es ein schwach gelbbraun gefärbtes Oel, welches bei der Analyse folgende Zahlen giebt:

	Berechnet für $C_8H_{15}NO_2$:	Gefunden:
N	8,91	8,77 %.

Es ist eine Mischung der zwei isomeren Isonitrosoketone:

$$CH_3.C(NOH).CO.CH_2.(CH_2)_3.CH_3 \text{ und}$$
$$CH_3.CH_2.CO.C(NOH).(CH_2)_3.CH_3,$$

denn wenn es mit Stickstofftetroxyd behandelt wird, so liefert es die Salze des Dinitropentans und des Dinitroäthans.

	Berechnet für $C_5H_9KN_2O_4$:	Gefunden:
K	19,50	19,51 %.
	Berechnet für $C_2H_3KN_2O_4$:	Gefunden:
K	24,68	24,59 %.

Aethylisoamylketon.

Das Aethylisoamylketon, $CH_3.CH_2.CO.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$, noch nicht in der Literatur beschrieben, wurde mit vortrefflicher Ausbeute durch Einwirkung von 2 Mol. Isobutylchlorid[2]) auf 1 Mol. Zinkäthyl dargestellt. Es ist eine Flüssigkeit, die einen sehr angenehmen Geruch besitzt und die bei 163°—163,5° (Bar. = 734,2 Mm.) siedet.

	Berechnet für $C_8H_{16}O$:	Gefunden:
C	75,00	74,80 %
H	12,50	12,67 „.

Amylnitrit verwandelt das Keton in nur eine Isonitrosoverbindung, das noch nicht bekannte Isonitrosoäthylisoamylketon, $CH_3.C(NOH).CO.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$, welches eine schwach gelbbraun gefärbte Flüssigkeit ist.

---

[1]) Das Caproylchlorid (Chlorid der normalen Hexylsäure), $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.COCl$, siedet bei 154°—156° (Bar. = 737,8 Mm.).

[2]) Das Chlorid der Isobutylessigsäure (Isocapronsäure) $(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.COCl$, von uns dargestellt, siedet bei 143°—145° (Bar. = 741,53 Mm.).

	Berechnet für $C_8H_{15}NO_2$:	Gefunden:
N	8,91	8,93 %.

Dass diese Verbindung die oben beschriebene Formel hat und nicht die andere, $CH_3.CH_2.CO.C(NOH).CH_2.CH(CH_3)_2$, ergiebt sich daraus, dass sie durch Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumhydrat das bei 177°—178° schmelzende Acetylisocaproyldioxim liefert[1]), und dass sie in das bei 115° schmelzende Acetylisocaproylosazon[2]) übergeführt wird (s. u.).

Bei dieser Gelegenheit haben wir einige noch nicht bekannte Derivate des Acetylisocaproyls, $CH_3.CO.CO.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$, dargestellt, das v. Pechmann weniger zutreffend als Acetylcaproyl[3]) bezeichnet hat.

β, α-Acetylisocaproylhydrazoxim, $CH_3.C(NOH).C(N_2HC_6H_5).CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$. Man stellt es so dar, dass man die äquimolekulare Menge von Isonitrosoäthylisoamylketon und Phenylhydrazin einige Stunden lang an einem mässig warmen Orte stehen lässt. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, bildet es fast weisse Blättchen, die bei 113°—114° schmelzen.

	Berechnet für $C_{14}H_{21}N_3O$:	Gefunden:
N	17,00	17,13 %.

Es ist löslich in allen gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, aber wenig beständig.

β-Acetylisocaproylhydrazon, $CH_3.CO.C(N_2HC_6H_5).CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$.[4]) Man erhielt es durch halbstündiges Kochen des Hydrazoxims mit 20 Ccm. Alkohol und 5 Ccm. rauchender Chlorwasserstoffsäure in einem mit Rückflusskühler versehenen Rundkolben. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet es sehr feine, fast weisse Nadeln, die bei 92°—93° schmelzen.

---

[1]) Betreffs des Schmelzpunktes des Acetylisocaproyldioxims, siehe die Abhandlung von Fileti und Ponzio über die „Umwandlung der Ketone in α-Diketone" (dies. Journ. 58, 364).

[2]) v. Pechmann, Ber. 22, 2124 (1889).

[3]) Das wahre Acetylcaproyl und seine Derivate sind bei Ponzio und Prandi in einer folgenden Abhandlung beschrieben.

[4]) Dieses ist zweifellos ein β-Hydrazon: wir können jedoch nicht bestimmt sagen, dass das von v. Pechmann (Ber. 22, 2123 (1889)) ohne Angabe über seine Darstellungsweise beschriebene Hydrazon, das α-Acetylisocaproylhydrazon ist, weil die Schmelzpunkte 92°—93° und 99°—100° zu nahe liegen.

	Berechnet für $C_{14}H_{20}N_2O$:	Gefunden:
N	12,06	11,92 %.

Es löst sich leicht in der Wärme und wenig in der Kälte in Alkohol, Ligroïn, Aether und Benzol. Wenn es 3 Stunden lang auf 150° in einem Oelbad mit Phenylhydrazin erhitzt wird, verwandelt es sich in Acetylisocaproylosazon, das bei 92°—93° schmilzt und schon von v. Pechmann (a. a. O.) beschrieben ist.

Aethylisohexylketon.

Zur Darstellung dieses Ketons verwendeten wir das Chlorid der Isoamylessigsäure, das wir durch Erhitzen der Säure mit etwas weniger als der berechneten Menge Phosphortrichlorid und nach beendigter Reaction durch Decantiren der Flüssigkeit von der abgesetzten phosphorigen Säure erhalten haben.

Das Isoamylacetylchlorid, $(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.CH_2.COCl$, siedet bei 168°—169° (Bar. = 739,44 Mm.); mit Zinkäthyl behandelt, liefert es mit fast theoretischer Ausbeute das Aethylisohexylketon, $CH_3.CH_2.CO.CH_2.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$. Dieses noch nicht bekannte Keton ist eine Flüssigkeit von angenehmem Fruchtgeruch, die bei 185° (Bar. = 740,32 Mm.) siedet.

	Berechnet für $C_8H_{18}O$:	Gefunden:
C	76,05	75,91 %
H	12,67	12,87 „ .

Durch Einwirkung von Amylnitrit und rauchender Chlorwasserstoffsäure liefert es nur ein Isonitrosoderivat: das noch nicht dargestellte Isonitrosoäthylisohexylketon, $CH_3.C(NOH).CO.CH_2.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$, welches ein kaum gelbgefärbtes Oel ist.

	Berechnet für $C_9H_{17}NO_2$:	Gefunden:
N	8,18	8,19 %.

Seine Constitution war auch in diesem Falle aus dem Verhalten gegen Stickstofftetroxyd abgeleitet, durch welches man Dinitroäthan erhielt. das als Kaliumsalz charakterisirt wurde.

	Berechnet für $C_2H_3KN_2O_4$:	Gefunden:
K	24,68	24,62 %.

Vom Acetylisoamylacetyl, $CH_3.CO.CO.CH_2.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$, haben wir einige Derivate dargestellt:

Acetylisoamylacetyldioxim, $CH_3.C(NOH).C(NOH).CH_2.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$. Man stellt es durch Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat und Natronhydrat nach der Methode von Auwers dar. Mit Benzol gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt, bildet es feine, weisse Nadeln, die bei 169°—170° schmelzen unter theilweisem Sublimiren.

	Berechnet für $C_9H_{18}N_2O_2$:	Gefunden:
N	15,05	15,00 %.

Es ist wenig löslich in warmem Wasser, sowie in kaltem Ligroïn und Benzol; mässig löslich in Aether und Aceton.

β,α-Acetylisoamylacetylhydrazoxim, $CH_3.C(NOH).C(N_2HC_6H_5).CH_2.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$, bildet sich durch Stehenlassen einer mässig warmen Mischung der alkoholischen Lösungen äquimolekularer Mengen von Isonitrosoäthylisohexylketon und Phenylhydrazin. Es krystallisirt aus Alkohol in schwach gelblichen Blättchen, die bei 115°—116° schmelzen.

	Berechnet für $C_{15}H_{23}N_3O$:	Gefunden:
N	16,09	16,32 %.

Löslich in Aether, Ligroïn, Benzol und Aceton.

Acetylisoamylacetylosazon, $CH_3.C(N_2HC_6H_5).C(N_2HC_6H_5).CH_2.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$. Man erhält es, indem man das Dioxim zuerst in Diketon verwandelt und nachher dieses 3 Stunden lang mit Phenylhydrazin auf 130° erhitzt. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, liefert es kleine, gelbliche, bei 133°—134° schmelzende Prismen.

	Berechnet für $C_{21}H_{28}N_4$:	Gefunden:
N	16,66	16,69 %.

Es ist mässig löslich in Alkohol, Aether, Aceton, Benzol und Ligroïn.

Turin, Universitätslaboratorium.

Ueber das Acetylcaproyl;

von

G. Ponzio und O. Prandi.

In seiner Arbeit über die 2,3-Diketone[1]) beschrieb v. Pechmann unter dem Namen Acetylcaproyl das Acetylisocaproyl, $CH_3.CO.CO.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$. Das wahre Acetylcaproyl, $CH_3.CO.CO.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$ (2,3-Oktadion), war zuerst durch Einwirkung von Salpetersäure auf Methylhexylketon von Fileti und Ponzio[2]) erhalten worden, die nur dessen Dioxim beschrieben, welches den Schmelzp. (171°—172°), sehr nahe dem der Dioxime von fast allen α-Diketonen, hat.

Da dieses Diketon mit dem, welches in diesem Laboratorium durch Versuche, die noch im Gange waren, erhalten wurde, verglichen werden musste, so war es nöthig, es besser kennen zu lernen, und zu diesem Zweck haben wir es aus seinem Monoxim, dem Isonitrosomethylhexylketon, $CH_3.CO.C(NOH).CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$, dargestellt.

Amylacetessigäther, $CH_3.CO.CH(CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3).COOC_2H_5$. Aus normalem Amyljodid und Acetessigäther nach der Methode von Burton[3]) erhalten, siedet bei 242°—244° (Bar. = 738,4 Mm.).

	Berechnet für $C_{11}H_{20}O_3$:	Gefunden:
C	66,00	66,02 %
H	10,00	10,32 „ .

Mit salpetriger Säure nach der Methode von Meyer und Züblin[4]), behandelt, liefert es ein bei 55°—56° schmelzendes Isonitrosoketon, das zweifellos die Formel $CH_3.CO.C(NOH).CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$ hat und identisch ist mit dem Isonitrosomethylhexylketon, welches folglich die oben beschriebene Formel und nicht die $CH(NOH).CO.CH_2CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$ von Holleman[5]) angenommene hat.

---

[1]) Ber. 22, 2123 (1889).
[2]) Gazz. Chim. 25, I, 244 (1895).
[3]) Am. Chem. J. 3, 385 (1881).
[4]) Ber. 11, 320 (1878).
[5]) Rec. chim. 10, 214 (1895).

Acetylcaproyl, $CH_3.CO.CO.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$ (2,3-Oktadion). Man stellt es dar aus seinem Monoxime, dem Isonitrosomethylhexylketon, durch verdünnte Schwefelsäure; es ist eine gelbe Flüssigkeit, die bei 172°—173° (Bar=732,8 Mm.) siedet.

	Berechnet für $C_8H_{14}O_2$:	Gefunden:
C	67,60	67,45 %
H	9,86	10,12 „.

α,β-Acetylcaproylhydrazoxim, $CH_3.C(N_2HC_6H_5).C(NOH).CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$. Gelbe Nädelchen, aus verdünntem Alkohol, die bei 110° schmelzen.

	Berechnet für $C_{14}H_{21}N_3O$:	Gefunden:
N	17,00	17,13 %.

α-Acetylcaproylhydrazon, $CH_3.C(N_2HC_6H_5).CO.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet es glänzend gelbliche Blättchen, die bei 103°—104° schmelzen.

	Berechnet für $C_{14}H_{20}N_2O$:	Gefunden:
N	12,06	12,13 %.

Acetylcaproylosazon, $CH_3.C(N_2HC_6H_5).C(N_2HC_6H_5).CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$, bildet kleine, gelbbraune Prismen, die nach einer Krystallisation aus Alkohol bei 117°—118° schmelzen.

	Berechnet für $C_{20}H_{26}N_4$:	Gefunden:
N	17,39	17,46 %.

Nähere Angaben darüber findet man in der „Gazzetta Chimica".

Turin, Universitätslaboratorium.

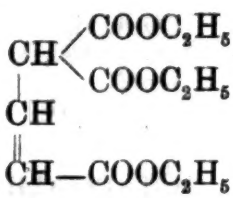
Ueber Isaconitsäuretriäthylester. (ω_2-Δ-ω_1-Propentricarbonsäureester);

von

M. Guthzeit und L. Laska.[1])

(Aus dem I. Leipziger Universitäts-Laboratorium.)

Am Schlusse einer vor etwa Jahresfrist veröffentlichten Abhandlung[2]) wurde als weiterer Beitrag zum Studium der Ringbildungen, bezw. Spaltungserscheinungen, welche vom Propen (Methyläthylen) derivirende Ester zeigen, die nähere Untersuchung des Isaconitsäureesters (Triäthylesters der Monocarboxylglutaconsäure):



in Aussicht gestellt und wird nachstehend über die gewonnenen Resultate berichtet.

Folgendes Arbeitsprogramm wurde eingehalten:

Ergänzendes über die Eigenschaften des Isaconitsäureesters.[3])

Seine Verseifung mit Säuren.

Seine Verseifung mit alkalischen Mitteln bei gewöhnlicher und erhöhter Temperatur.

Sein Verhalten gegen Ammoniak, Aethylamin und Anilin.

Vergleichende Untersuchung einiger alkylsubstituirter Isaconitsäureester.

Vergleichende Untersuchung des ω_2-ω_1-Propantricarbonsäureesters.

Eine Zusammenstellung und Besprechung der Versuchsergebnisse wird am Schlusse des experimentellen Theils gegeben.

---

[1]) Inaug.-Dissert. 1897.

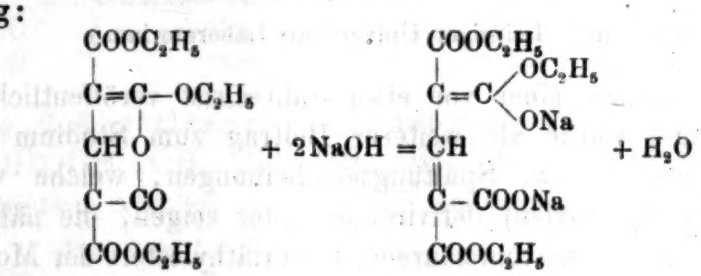
[2]) Dies. Journ. [2] 54, 359, Guthzeit und Bolam.

[3]) Siehe dazu Ann. Chem 222, 255, Conrad u. Guthzeit und Ber. 22, 1426, Guthzeit u. Dressel.

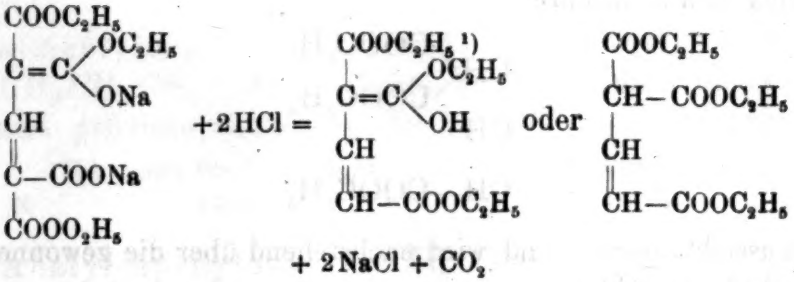
Darstellung des Isaconitsäureesters.

Das Ausgangsmaterial zu folgender Arbeit wurde auf die in den Berichten (a. a. O.) angegebene Weise aus Aethoxylcumalindicarbonsäureester bereitet.

Nachstehende Zersetzungsgleichungen erklären den Vorgang:



und



Einige praktische Daten seien der früheren Vorschrift hinzugefügt. Aus 300 Grm. Malonsäureester lassen sich durchschnittlich 97 Grm. Aethoxylcumalindicarbonsäureester (Schmelzpunkt 94°) und daraus etwa 80 Grm. Isaconitsäureester erhalten.

Zweckmässig nimmt man nicht mehr als 30 Grm. Cumalinester in Arbeit und sucht zur Verhütung von gleichzeitiger Verseifung mit möglichst geringem Ueberschuss von höchstens 1,5-procent. Natronlauge den Ester in Lösung zu bringen. Meistens gelang es, die obige Menge Ester durch Uebergiessen mit 600 Ccm. Natronlauge (ber. 563 Ccm.) nach 4 Minuten langem Durchschütteln zu lösen. Die intensiv gelbe Flüssigkeit wurde nun sofort durch ein grosses Faltenfilter in überschüssige, verdünnte Salzsäure gegossen, und das farblose Oel

---

[1]) Beide Isomerieformen erscheinen nach den heutigen Ansichten über Tautomerie möglich und ist ihre Isolirung auch inzwischen gelungen, siehe Ber. **31**, 2753. Bei den nachstehend beschriebenen Versuchen ist das Reagiren eines Gemisches anzunehmen.

Guthzeit.

in Aether aufgenommen. Die chlorfrei ausgewaschene Aetherschicht wird verdunstet und siedet der sehr sorgfältig über Schwefelsäure getrocknete Ester, in Uebereinstimmung mit früheren Angaben (a. a. O.), bei 176°—178° unter 17 Mm. Druck nahezu unzersetzt.[1]) Die Analyse einer so bereiteten grösseren Menge Ester bestätigte seine Reinheit.

0,1385 Grm. lieferten 0,0846 Grm. H_2O und 0,2834 Grm. CO_2.

	Berechnet:	Gefunden:
C_{12}	55,81	55,80 %
H_{18}	6,97	6,79 „
O_6	—	—.

Alle Proben gaben, entsprechend den schon früher gemachten Beobachtungen, in alkoholischer Mischung mit einem Tropfen ätherischen Eisenchlorids eine prachtvoll kornblumblaue Färbung und mit etwas Kupferacetat geschüttelt eine gelbbraune, in Benzol oder Aether leicht lösliche Kupferverbindung.

Natriumisaconitsäureester.

Gemäss seiner Constitution muss der Isaconitsäureester ein Wasserstoffatom enthalten, welches durch stark positive Metalle ersetzt werden kann. Die Gewinnung der Natriumverbindung gelingt gut auf folgendem Wege.

Zu einer Lösung von 0,44 Grm. Natrium in 7 Ccm. Alkohol und 50 Ccm. Aether fügt man 5 Grm. Ester in wenig Aether und fällt nun die Natriumverbindung durch viel Petroläther als schleimigen Niederschlag aus. Dieser wird möglichst schnell abgesaugt, mit Petroläther gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Die erhaltene Menge betrug 5 Grm. (berechnet: 5,4 Grm.).

Mit Schwefelsäure abgeraucht, lieferten

0,9611 Grm. 0,2518 Grm. Na_2SO_4.

	Berechnet für $C_{12}H_{17}O_6Na$:	Gefunden:
Na	8,22	8,48 %.

[1]) Es muss jedoch bemerkt werden, dass manche Proben aus noch nicht ganz sicher ermittelten Gründen (wahrscheinlich wegen weiter vorgeschrittener Umwandlung des Enol-Isaconitsäureesters in die Keto-Form) wenig glatt siedeten. Guthzeit.

Die trockne Natriumverbindung stellt ein leichtes, röthlichgelbes Pulver dar, welches in Alkohol leicht, in Aether etwas schwerer löslich ist, jedoch mit diesem letzteren Mittel aus alkoholischer Lösung nicht auszufällen ist. Salzsäure scheidet den unveränderten Ester ab. In wenig Wasser ist die Verbindung klar löslich, doch entsteht auf Zusatz von viel Wasser eine Trübung. Die gelbe Lösung giebt Niederschläge mit Kupfer-, Silber-, Cadmium-, Blei-, Cobalt-, Nickel-, Zink- und Baryumsalzen. Die Silberverbindung zersetzt sich schnell unter Schwärzung. Dargestellt und analysirt wurde noch die Baryumverbindung:

0,5839 Grm. gaben 0,1922 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet für $(C_{12}H_{17}O_6)_2Ba$:	Gefunden:
Ba	21,04	21,16 %

Zur näheren Charakterisirung des Isaconitsäureesters wurden sein Aethyl- und Benzyl-Substitutionsprodukt studirt.

Aethylisaconitsäureester,

$$C(C_2H_5)(COOC_2H_5)_2-CH=CH(COOC_2H_5).$$

0,5 Grm. Natrium wurden in 15 Ccm. Alkohol gelöst und darauf 5 Grm. Jodäthyl zugegeben. Nach etwa zweistündigem Erhitzen im Wasserbade am Rückflusskühler reagirte das Gemisch neutral. Nun wurde der Alkohol verdampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen und mit Aether extrahirt. Das aus dem verdunsteten Aether hinterbliebene Oel destillirte im Vacuum (unter 18 Mm. Druck) glatt bei 176°—177° und betrug seine Menge 4,8 Grm. (berechnet 5,5 Grm.). Eisenchlorid färbt diesen Ester nicht mehr. Die Analyse ergab folgendes:

1. 0,1661 Grm. lieferten 0,1167 Grm. H_2O und 0,3587 Grm. CO_2.
2. 0,1815 Grm. lieferten 0,1275 Grm. H_2O und 0,3913 Grm. CO_2.

	Berechnet:	Gefunden:	
		1.	2.
C_{14}	58,74	58,89	58,79 %
H_{22}	7,69	7,80	7,80 „
O_6	—	—	—

Benzylisaconitsäureester,

$$C(CH_2C_6H_5)(COOC_2H_5)_2-CH=CH(COOC_2H_5).$$

Das Verfahren war genau das gleiche, wie oben beschrieben.

10 Grm. Isaconitsäureester und 0,9 Grm. Natrium in etwa 30 Grm. Alkohol lieferten mit 6 Grm. Benzylchlorid ein unter 23 Mm. Druck bei 237°—239° übergehendes farbloses Oel. Trotz seiner grossen Dickflüssigkeit konnte es selbst in Kältemischungen nicht zum Krystallisiren gebracht werden.

Die Analyse bestätigte die erwartete Zusammensetzung.

1. 0,1800 Grm. lieferten 0,1144 Grm. H_2O und 0,4322 Grm. CO_2.
2. 0,2116 Grm. lieferten 0,1324 Grm. H_2O und 0,5084 Grm. CO_2.

	Berechnet:	Gefunden:	
		1.	2.
C_{19}	65,51	65,48	65,52 %
H_{24}	8,89	7,06	6,91 „ .
O_6	—	—	—

Bemerkenswerth, aber verständlich ist die viel leichter durchführbare Aethylirung des Isaconitsäureesters, als die des Dicarboxylglutaconsäureesters, bei welchem die Natriumverbindung mit Halogenalkylen erst bei Temperaturen von 120° bis 150° im geschlossenen Rohr reagirt. Seiner Constitution nach besitzt dieser einen stärker negativen Charakter, als jener und hält dementsprechend Natrium viel fester gebunden.

Verseifung von Isaconitsäureester mit Salzsäure.

Hält man die Art und Weise der Verseifung ein wie beim Dicarboxylglutaconsäureester[1]), so findet bis zu 50% der Theorie normal die Bildung von Glutaconsäure statt:

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ CH-COOC_2H_5 \\ | \\ CH \\ \| \\ CHCOOC_2H_5 \end{array} + 3H_2O = \begin{array}{l} COOH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH \\ \| \\ CH-COOH \end{array} + CO_2 + 3C_2H_5OH.$$

Der Rest erleidet anscheinend auch hier, unter Anlagerung von Wasser, Veränderung zu Oxyglutarsäure, bezw. Butyrolactoncarbonsäure.

Aus 6 Grm. Ester konnten nach neunstündigem Erhitzen mit 60 Grm. 10procent. Salzsäure an krystallinischer Säure vom Schmelzp. 133°—134° gewonnen werden 1,5 Grm., welche sich ihrem Verhalten und der Analyse nach als Glutaconsäure erwiesen.

---

[1]) Guthzeit u. Bolam, dies. Journ. [2] 54, 361.

1. 0,2004 Grm. lieferten 0,0840 Grm. H_2O und 0,3366 Grm. CO_2.
2. 0,1940 Grm. lieferten 0,0843 Grm. H_2O und 0,3267 Grm. CO_2.

	Berechnet:	Gefunden: 1.	2.
C_5	46,15	45,81	45,92 %
H_8	4,61	4,65	4,82 „
O_4	—	—	—.

Durch Behandlung der gleichzeitig entstandenen in Aether leicht löslichen syrupösen Säuren mit Baryumcarbonat ergab sich nur ein äusserst leicht lösliches amorphes Baryumsalz, dessen Metallgehalt auf ein Gemisch der oben genannten Säuren hindeutet.

0,6287 Grm., bei 100° getrocknet, lieferten 0,4937 Grm. $BaSO_4$.
= 46,15 % Ba.

Berechnet für

$C_5H_6O_5$ (Oxyglutarsaures Baryum) = 48,41 %.
$(C_5H_4O_4)_2Ba$ (Butyrolactoncarbonsaures Baryum) = 34,68 %.
$C_5H_4O_4 . Ba$ (Glutaconsaures Baryum) = 51,69 %.

Jedenfalls war schwer lösliches malonsaures Baryum nicht entstanden.

Auch die Analysen eines hergestellten Silbersalzes führten zur gleichen Schlussfolgerung.

Verseifung von Isaconitsäureester mit Kaliumhydrat in der Kälte.

Diese Reaction gab ebenfalls das mit dem (a. a. O.) Verhalten des Dicarboxylglutaconsäureesters durchaus übereinstimmende Resultat der normalen Verseifung zu Glutaconsäure unter wahrscheinlicher Nebenbildung von Oxysäuren. Die Abwesenheit von Malonsäure unter den Produkten beweist auch hier die nicht eingetretene Spaltung der Kohlenstoffkette. Mischt man 5 Grm. Isaconitsäureester mit einer Lösung von 6 Grm. Kaliumhydrat in 24 Grm. Wasser (so dass beiläufig 5 Mol. KOH auf 1 Mol. Ester in 20procent. Lösung kommen) unter guter Abkühlung, so scheidet sich eine gelbgefärbte Kaliumverbindung ab. Vollständige Lösung war erst nach siebenwöchentlichem Stehen unter jeweiligem Umschütteln eingetreten. Nun wurde zur Entfernung von etwaigen kleinen Mengen unzersetzten Esters mit Schwefelsäure neutralisirt und mit Aether ausgezogen; 0,5 Grm. Oel waren in denselben gegangen. Als-

dann erschöpfte man die angesäuerte Flüssigkeit vollständig mit Aether und erhielt nach dem Verdunsten dieses eine gelbe, öldurchtränkte Krystallmasse. Sie wurde erst auf einem Thonteller gelagert, dann nochmals, unter Zugabe von Thierkohle, aus Aether umgelöst und hinterblieb nun eine rein weisse, harte, bei 134°—135° schmelzende Säure, die höher erhitzt keine Spur Kohlensäure und Essigsäure abgab, also sicher Glutaconsäure war. Ihre Menge betrug 0,9 Grm. oder 34% der Theorie.

1. 0,2510 Grm. lieferten 0,1088 Grm. H_2O und 0,4240 Grm. CO_2.
2. 0,1201 Grm. lieferten 0,0498 Grm. H_2O und 0,2039 Grm. CO_2.

	Berechnet:	Gefunden:	
		1.	2.
C_5	46,15	46,07	46,21 %
H_6	4,61	4,81	4,61 „
O_4	—	—	—.

In der mit Ammoniak neutralisirten Säure erzeugte Chlorbaryum keinen schwer löslichen Niederschlag.

Verseifung des Isaconitsäureesters mit Baryumhydrat in der Hitze.

Die weitgehendsten Analogien konnten auch hier mit der entsprechenden Verseifung des Dicarboxylglutaconsäureesters (a. a. O.) festgestellt werden. Unter diesen Umständen tritt, gerade wie dort, leicht Sprengung der Kohlenstoffkette ein, die sich etwa folgendermassen formuliren lässt:

$$2\ \begin{matrix} COOC_2H_5 \\ | \\ CH-COOC_2H_5 \\ | \\ CH \\ \| \\ CH-COOC_2H_5 \end{matrix} + 4\,Ba(OH)_2 + 2H_2O = \begin{matrix} COO-Ba \\ | \quad | \\ CH_2-COO \\ \overline{(HCOO)_2Ba} \\ \overline{(CH_3COO)_2Ba} \end{matrix} + 6\,C_2H_5OH\ .$$

Bei Anwendung von 10- bis 20procent. Barytwasser liess sich, auf Grund der gewonnenen Menge Baryummalonat, eine Spaltung von Isaconitsäureester bis 50% constatiren. Der Rest wird auch hier zu Glutaconsäure, bezw. Oxyglutarsäure verseift.

Das Verfahren zum Nachweis und zur Trennung der ent-

standenen Produkte[1]) wurde ähnlich dem beim Dicarboxylglutaconsäureester beschriebenen gestaltet.

Zur Anwendung kamen stets 5 Grm. Isaconitsäureester, die mit der 1 Mol. Ester entsprechenden Menge von 3 Mol. Barythydrat in oben genannter Verdünnung — die Resultate weichen innerhalb dieser Concentrationsgrade wenig von einander ab — am Rückflusskühler 14—16 Stunden lang gekocht wurden. Das überschüssige Barythydrat wurde nun in stark verdünnter Lösung durch eingeleitete Kohlensäure beseitigt und im Filtrate durch fractionirte Fällung die Trennung der Baryumsalze zu bewerkstelligen gesucht.

Das schwer löslichste aus dem bis auf 30 Ccm. abgedampften Filtrat auskrystallisirende Salz (2,1 Grm.) erwies sich als reines Baryummalonat.

1. 0,3815 Grm., bei 120° getrocknet, lieferten 0,3463 Grm. $BaSO_4$.
2. 0,2485 Grm., bei 120° getrocknet, lieferten 0,2239 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_3H_2O_4Ba + 1$ aq.:	Gefunden: 1.	2.
Ba	53,30	53,51	53,00 %.

Zum sicheren Nachweis wurde ein Theil des Salzes mit berechneter Menge Schwefelsäure zersetzt, das Filtrat im Vacuum eingedunstet und der krystallinische Rückstand aus Aether umgelöst. Die daraus erhaltene Säure schmolz bei 132°—133°, spaltete gegen 160° lebhaft Kohlensäure ab, unter deutlicher Entwicklung von Essigsäuregeruch, war also Malonsäure, was auch die Analyse bestätigte.

1. 0,2266 Grm. gaben 0,0798 Grm. H_2O und 0,2877 Grm. CO_2.
2. 0,1714 Grm. gaben 0,0621 Grm. H_2O und 0,2192 Grm. CO_2.

	Berechnet:	Gefunden: 1.	2.
C_3	34,62	34,36	34,64 %
H_4	3,82	3,96	3,86 „
O_4	—	—	—.

Dampft man nun das Filtrat vom Baryummalonat zur Trockne ein und nimmt mit 5 Ccm. kaltem Wasser auf, so bleiben 0,4 Grm. ungelöst, die nochmals aus möglichst wenig Wasser umgelöst, sich in nadelförmigen Krystallen abscheiden und sich als glutaconsaures Baryum erweisen.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 54, 362.

0,2902 Grm., bei 100° getrocknet, lieferten 0,2558 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_5H_4O_4Ba$:	Gefunden:
Ba	51,69	51,82 %

Die daraus gewonnene Säure hatte den Schmelzp. 134°, zeigte höher erhitzt keine Gasentwicklung und gab auf Glutaconsäure stimmenden Analysenwerthe:

1. 0,1302 Grm. lieferten 0,0562 Grm. H_2O und 0,2196 Grm. CO_2.
2. 0,1837 Grm. lieferten 0,0873 Grm. H_2O und 0,3092 Grm. CO_2.

	Berechnet:	Gefunden:	
		1.	2.
C_5	46,15	46,00	45,91 %
H_6	4,62	4,80	4,67 „
O_4	—	—	—.

Die Untersuchung des leicht löslichsten, syrupartigen Salzes (3,1 Grm.) sprach dafür, dass in ihm eine Mischung von ameisensaurem-, essigsaurem- und oxyglutarsaurem Baryum vorlag.

Qualitativ gab die Salzlösung folgende Reactionen:
sie reducirte Quecksilberchloridlösung beim Kochen,
gab mit Eisenchlorid einen braunrothen Niederschlag,
und entwickelte beim Erwärmen mit Alkohol und Schwefelsäure den charakteristischen Geruch von Ameisen- und Essigester.

Durch fractionirte Fällung der Baryumsalzlösung mit Alkohol wurde zuerst ein Salz mit 50,18% Ba, dann in zweiter Fällung eines mit 50,51% Ba und schliesslich ein in Nädelchen krystallisirendes mit dem Gehalt von 58,10% Ba gewonnen.

Die hier in Betracht kommenden Baryumsalze haben nun folgenden Metallgehalt:

Ameisensaures Baryum . . .	60,35 % Ba.
Essigsaures Baryum	53,72 „ Ba.
Oxyglutarsaures Baryum . . .	48,45 „ Ba.

In der Fraction mit dem höchsten Baryumgehalt wurde nun eine Ameisensäurebestimmung nach der Methode von Lieben[1]) ausgeführt.

0,2804 Grm. Baryumsalz wurden mit 5 Grm. Quecksilberchlorid und 70 Ccm. Wasser am Rückflusskühler 10 Stunden

[1]) Wien. Mon. 14, 746.

lang erhitzt und dann das ausgeschiedene Quecksilberchlorür im Gooch-Tiegel gesammelt. Die Menge betrug 0,8088 Grm., bei 100° getrocknet.

Aus 4,71 Grm. Hg_2Cl_2 berechnen sich 1,135 Grm. Baryumformiat, also aus 0,8088 Grm. = 0,1949 Grm. Baryumformiat, mithin ergiebt sich in der Salzmischung ein Gehalt von 69,5% Baryumformiat.

Nimmt man an, dass nur ein Gemenge von Acetat und Formiat vorliegt, so berechnet sich aus den gefundenen 58,10% Ba ein Gehalt von 66,07% Formiat. Das Plus von 3,48% kann nur durch die Anwesenheit von oxyglutarsaurem Salz erklärt werden, weil dann eine grössere Menge Formiat vorhanden sein muss, um den durch Oxyglutarat herabgedrückten Baryumgehalt auf die Höhe zu bringen, welche einem reinen Gemisch von Acetat und Formiat entspricht. Und in der That gelang es auch, in der Lösung des leicht löslichsten Baryumsalzes, nachdem sie mit Phosphorsäure versetzt und im Wasserdampfstrom alle Ameisen- und Essigsäure ausgetrieben war, durch Baryumcarbonat im eingedampften Filtrat ein Salz zu erhalten, dessen Baryumgehalt für ein Oxyglutarat stimmte.

0,8186 Grm., getrocknet bei 100°, lieferten 0,6686 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_5H_6O_5Ba$:	Gefunden:
Ba	48,41	48,04%.

Einwirkung von Anilin auf Isaconitsäureester.

a) In der Wärme.

Das Studium dieser Reaction wurde im Anschluss an die beim Dicarboxylglutaconsäureester[1]) gemachten Beobachtungen vorgenommen und führte zu dem fast ganz analogen Ergebniss einer Spaltung der Kohlenstoffkette, die wohl nur im Sinne der Formeln:

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ CH-COOC_2H_5 \\ | \\ CH \\ \| \\ CH-COOC_2H_5 \end{array} + 4NH_2C_6H_5 = \begin{array}{l} CONHC_6H_5 \\ | \\ CH_2-CONHC_6H_5 \\ CHNHC_6H_5\ (?) \\ \| \\ CH-CONHC_6H_5 \end{array} + 3C_2H_5OH$$

gedeutet werden kann.

[1]) Guthzeit u. Band, Ann. Chem. 285, 129.

Das zweite mit dem Fragezeichen versehene Produkt konnte allerdings trotz viel aufgewendeter Mühe nicht sicher nachgewiesen werden, was jedoch bei dem sehr zersetzlichen Verhalten anderer β-substituirter Akrylsäurederivate (s. unten) erklärlich erscheint.

5 Grm. Ester wurden mit 15 Grm. Anilin im Oelbade bei 150° 7 Stunden lang erhitzt. Den nach dem Erkalten erhaltenen braungefärbten Kuchen rieb man mit Aether an und krystallisirte den ungelöst gebliebenen Theil aus 60procent. Alkohol um. Die ausgeschiedenen weissen Blättchen (ca. 3 Grm.) schmolzen bei 222° und die Analyse stimmte für Malonanilid:

1. 0,1184 Grm. gaben 0,0608 Grm. H_2O und 0,3056 Grm. CO_2.
2. 0,1312 Grm. gaben 0,0661 Grm. H_2O und 0,3408 Grm. CO_2.
3. 0,2508 Grm. gaben 25 Ccm. N bei 754 Mm. und 21°.

	Berechnet:	Gefunden:		
		1.	2.	3.
C_{15}	70,87	70,39	70,84 %	—
H_{14}	5,51	5,70	5,59 „	—
N_2	11,02	—	—	11,25 %
O_2	—	—	—	—.

Das erhaltene Anilid, mit Kalilauge verseift, gab Malonsäure (Schmelzp. 132°, höher erhitzt unter Aufschäumen Essigsäure-Geruch.)

0,2521 Grm. lieferten 0,0867 Grm. H_2O und 0,3189 Grm. CO_2.

	Berechnet:	Gefunden:
C_3	34,62	34,49 %
H_4	3,84	3,82 „
O_4	—	—.

In dem ätherischen Filtrat vom Malonanilid gelang es nun auf keine Weise zu einem reinen Produkt zu kommen, trotzdem ganz besonders auf die β-Anilinoakrylsäure[1]) gefahndet wurde. Bedenkt man aber, dass es auch nicht gelang, aus der Verbindung $CH(NHC_6H_5) = C\begin{matrix}NHC_6H_5\\COOH\end{matrix}$ [2]) die obige Säure zu gewinnen und dass β-Anilinoakrylsäureester[3]), nach der Vorschrift von v. Pechmann bereitet, mit Anilin bei 150° erhitzt

[1]) Reissert, Ber. 20, 3105 u. 26, 1760.
[2]) Guthzeit u. Band, Ann. Chem. 285, 132.
[3]) Ber. 25, 1047.

ebenfalls nur zu nicht krystallinischen Reactionsprodukten führte, so wird der erlittene Misserfolg begreiflich.

Erwähnt sei noch, dass auch die Anwendung von p-Toluidin, statt Anilin, keine fassbaren Akrylsäurederivate lieferte, dagegen aus 5 Grm. Isaconitsäureester 4 Grm. ganz reines, sehr schön krystallisirendes Malonditoluid vom Schmelzp. 248°.

1. 0,2034 Grm. gaben 0,1173 Grm. H_2O und 0,5389 Grm. CO_2.
2. 0,2290 Grm. gaben 20,8 Ccm. N bei 753 Mm. 22°.

	Berechnet:	Gefunden:	
		1.	2.
C_{17}	72,34	72,25 %	—
H_{18}	6,38	6,40 „	—
N_2	9,93	—	10,18 %
O_2	—	—	—.

Den erhaltenen Malonaniliden entspricht eine Spaltung von 60%—70% des angewandten Esters. Längeres Erhitzen als 7 Stunden oder Steigern der Temperatur bewirkt keine Vermehrung der Spaltung. Dagegen wird die Ausbeute an Malonanilid wesentlich verschlechtert, wenn man bei niedrigerer Temperatur als 150° arbeitet.

Von Wichtigkeit für den Mechanismus der hier studirten Spaltungsvorgänge gestaltete sich die Einwirkung von Anilin auf Isaconitsäureester

b) bei gewöhnlicher Temperatur.

Es gelang so der sichere Nachweis eines Additionsproduktes, das man als β-Anilino-α-carboxylglutarsäuretriäthylester,

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ CH—COOC_2H_5 \\ | \\ CH—NHC_6H_5 \\ | \\ CH_2COOC_2H_5 \end{array}$$

anzusehen hat.

Lässt man eine unter guter Eiskühlung hergestellte Mischung von 5 Grm. Isaconitsäureester mit 5 Grm. Anilin in 20 Ccm. Aether etwa 8 Tage lang stehen, entfernt dann das überschüssige Anilin durch Schütteln mit verdünnter Salzsäure, so hinterbleibt aus dem verdunsteten Aether ein gelbbraunes, stickstoffhaltiges Oel. Seine Menge betrug meistens 6,4 Grm.

Eisenchlorid färbte es nicht mehr blau, sondern schwärzlich und die Analyse von Oelen verschiedener Darstellungen gab folgende Zahlen:

1. 0,2041 Grm. lieferten 0,1356 Grm. H_2O und 0,4523 Grm. CO_2.
2. 0,2182 Grm. lieferten 0,1358 Grm. H_2O und 0,4823 Grm. CO_2.
3. 0,4496 Grm. lieferten 15,5 Ccm. N bei 739 Mm. und 15°.
4. 0,5453 Grm. lieferten 19,5 Ccm. N bei 741 Mm. und 12°.

	Berechnet:	Gefunden:			
		1.	2.	3.	4.
C_{18}	61,54	60,43	60,28 %	—	—
H_{25}	7,12	7,38	6,91 „	—	—
N	3,98	—	—	3,92	4,13 %
O_6	—	—	—	—	—.

Die erhaltenen Werthe deuteten zwar mit grosser Wahrscheinlichkeit auf die angenommene Zersetzung hin, allein ein ganz reines Produkt gelang erst in Form des salzsauren Salzes zu gewinnen. Dieses bildete sich leicht, als in eine absolut ätherische Mischung des Oeles gasförmige Salzsäure eingeleitet wurde. Sehr bald schieden sich dann nadelförmige Krystalle aus, die abgesaugt und möglichst schnell über Natronkalk getrocknet, nun genau stimmende Analysenzahlen für

$C_{16}H_{25}N.O_6.HCl$ gaben.

1. 0,1735 Grm. lieferten 0,1076 Grm. H_2O und 0,3548 Grm. CO_2.
2. 0,2033 Grm. lieferten 0,1226 Grm. H_2O und 0,4142 Grm. CO_2.
3. 0,4134 Grm. lieferten 14 Ccm. N bei 754 Mm. und 15°.
4. 0,2450 Grm. lieferten 0,0903 Grm. Ag_2Cl_2 und 0,0223 Grm. Cl.
5. 0,4877 Grm. lieferten 0,1840 Grm. Ag_2Cl_2 und 0,0455 Grm. Cl.

	Berechnet:	Gefunden:				
		1.	2.	3.	4.	5.
C_{18}	55,74	55,77	55,56 %	—	—	—
H_{26}	6,71	6,88	6,70 „	—	—	—
N	3,61	—	—	3,93 %	—	—
Cl	9,16	—	—	—	9,10	9,32 %
O_6	—	—	—	—	—	—.

Diese Verbindung zeigt die interessante Erscheinung eines doppelten Schmelzpunktes, d. h. sie schmilzt zunächst bei 160°, wird sofort wieder fest und schmilzt dann zum zweiten Mal bei 176°—177°. Wahrscheinlich beruht diese Erscheinung auf der Bildung eines Oxychinolinderivates unter Alkoholabspaltung. Weitere Studien sollen darüber Aufklärung bringen.

Im trocknen Zustand ist das Salz ziemlich beständig, dagegen wird es durch Wasser sofort unter Salzsäureabgabe zersetzt.

Das salzsäurehaltige Aetherfiltrat hinterliess beim Verdunsten geringe Mengen eines stickstofffreien Oeles, welches sich mit Eisenchlorid blau färbte, also wohl unveränderter Isaconitsäureester war, wodurch sich dann auch die obige Kohlenstoffdifferenz in der Analyse erklärt.

Mit der dem öligen Produkt beigelegten Constitution steht auch durchaus sein Verhalten in der Hitze im Einklang. Im Wasserbade erwärmt, bleibt es unverändert. Steigert man aber die Temperatur bis auf 150°, so tritt der charakteristische Geruch von Malonester auf. Sein Nachweis gelang auch durch Ueberführung des unter 12 Mm. Druck bei 80°—83° übergegangenen Destillates in das bei 222° schmelzende Malonanilid.

Die Natur des nicht übergegangenen dunkelbraunen, äusserst zähflüssigen Oeles konnte noch nicht bestimmt werden.

Wurde β-Anilino-α-carboxylglutarsäureester mit Anilin auf 150° erhitzt, so entstand in guter Ausbeute Malonanilid.

Durch diese Untersuchungen dürfte wohl bewiesen sein, dass dieses Additionsprodukt als eine Zwischenverbindung bei dem Spaltungsvorgang anzusehen ist.

Eine schöne Bestätigung dieser Auffassung ist nun inzwischen auch beim Dicarboxylglutaconsäureester[1]) durch Bildung und ähnliches Verhalten von dessen Anilin-Additionsprodukt gelungen.

Einwirkung von Monäthylamin auf Isaconitsäureester.

Die Wirkungsweise dieses Amins ist der des Anilins ganz ähnlich, nur tritt die Spaltung der Kohlenstoffkette bedeutend leichter ein, denn es bildete sich ebenso viel Malondiäthylamid, ob man bei 150° oder bei gewöhnlicher Temperatur behandelte.

Der Vorgang würde folgendermassen zu formuliren sein:

---

[1]) Guthzeit, Ber. 30, 1757.

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ CH-COOC_2H_5 \\ | \\ CH \\ \| \\ CH-COOC_2H_5 \end{array} + x\,NH_2C_2H_5 = \frac{\begin{array}{l} CONHC_2H_5 \\ | \\ CH_2-CONHC_2H_5 \end{array}}{?} + 2\,C_2H_5OH.$$

Ein Additionsprodukt konnte hier bisher nicht nachgewiesen werden.

Bei den ersten Versuchen wurden je 5 Grm. Ester mit 5 Grm. Aethylamin und 20 Grm. Alkohol im geschlossenen Rohr 7 Stunden lang auf 150° erhitzt. Beim Oeffnen zeigte sich kein Druck im Rohr. Nach dem Verdampfen des Alkohols und überschüssigen Aethylamins hinterblieb eine öldurchtränkte Krystallmasse, die auf dem Saugfilter mit Aether gewaschen, hübsche, tafelförmige Krystalle bildete. Dem Schmelzp. 149° und der Analyse nach, lag Malondiäthylamid vor.[1])

1. 0,1726 Grm. lieferten 0,1364 Grm. H_2O und 0,3371 Grm. CO_2.
2. 0,1874 Grm. lieferten 0,1507 Grm. H_2O und 0,3661 Grm. CO_2.
3. 0,2481 Grm. lieferten 38,2 Ccm. N bei 756 Mm. und 18°.

	Berechnet:	Gefunden:		
		1.	2.	3.
C_7	53,16	53,26	53,27 %	—
H_{14}	8,86	8,77	8,93 „	—
N_2	17,76	—	—	17,69 %
O_2	—	—	—	—.

Von dieser Verbindung konnten 1,9 Grm. isolirt werden, eine Menge, die 62% Spaltung des Esters entspricht.

Aus dem Waschäther blieb ein braungrün gefärbtes Oel zurück, welches nicht zu identificiren gelang.

Nachdem durch einen Vorversuch festgestellt war, dass bei einer Einwirkung von kalter 1procent. absolut ätherischer Aethylaminlösung (1 Mol.) auf Isaconitsäureester (1 Mol.) ein Oel erhalten wurde, welches deutlich nach Malonester roch und ein Chlorwasserstoffsalz nicht gab, wurde zur Ermittlung des Spaltungsgrades noch folgender Versuch angestellt.

Zu einer Mischung von 5 Grm. Isaconitsäureester in 20 Grm. absoluten Alkohol wurden 5 Grm. Aethylamin unter sorgfältiger Eiskühlung zugesetzt. Nach 5tägigem Stehenlassen in einem geschlossenen Gefäss saugte man durch einen

[1]) Wallach u. Kaminski, Ber. 14, 170.

trocknen Luftstrom das überschüssige Aethylamin fort und liess die Flüssigkeit dann im Exsiccator über Schwefelsäure verdampfen. Grosse Krystallblättchen waren zurückgeblieben. Ihre Menge betrug nach dem Waschen mit Aether 1,8 Grm. und kennzeichneten sich durch den Schmelzp. 148° und durch ihren Stickstoffgehalt als Malondiäthylamid.

0,1773 Grm. lieferten 28,1 Ccm. N bei 761 Mm. und 20°.

	Berechnet für $C_7H_{14}O_2N_2$:	Gefunden:
N	17,72	18,17 %.

Als Verseifungsprodukt dieser Krystalle wurde auch noch Malonsäure sichergestellt.

So konnte die bemerkenswerthe Thatsache constatirt werden, dass durch 25procent. alkoholisches Aethylamin schon bei Zimmertemperatur Isaconitsäureester bis zu 59% seiner Menge Spaltung erleidet, dass aber sogar schon ein 1procent. ätherisches Aethylamin im gleichen Sinne wirkt.

Einwirkung von Ammoniak auf Isaconitsäureester.

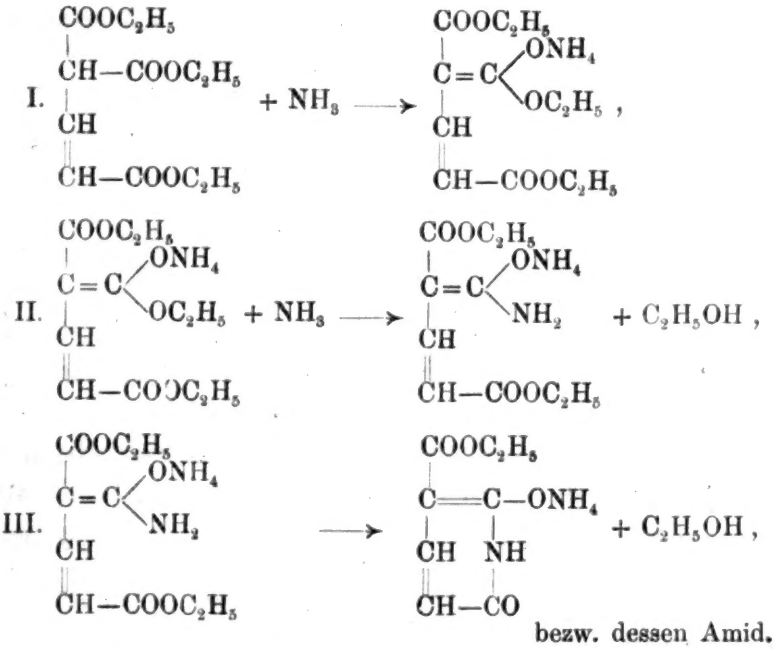
Im Hinblick auf die mit Anilin und Aethylamin gemachten Erfahrungen erschien es von ganz besonderem Interesse, wie sich das seinem elektrochemischen Charakter nach in der Mitte zwischen den beiden genannten Aminen stehende Ammoniak verhalten würde und ergaben sich hier ganz unerwartete Einwirkungsverhältnisse.

Ist nun auch noch manch Unaufgeklärtes bei diesen Studien vorhanden, so lässt sich doch das wichtige Facit aus ihnen ziehen: eine Spaltung der Kohlenstoffkette des Isaconitsäureesters wurde nie beobachtet, sondern es herrscht die Neigung zur Ringbildung bei den Einwirkungsprodukten vor. Malonamid, welches sich im ersteren Falle hätte bilden müssen, ist ein so charakteristischer Körper, dass es nicht zu übersehen ist, aber selbst unter den zu seiner Entstehung günstigsten Bedingungen, d. h. aus Isaconitsäureester und alkoholischem Ammoniak bei 150°, konnte keine Spur von ihm gefunden werden.

Sowohl diese letztere Einwirkungsart, als auch die der Anwendung niedrigerer Temperaturen, sei es in Aether oder Alkohol, bereitete bei der Aufarbeitung des Reactionsgemisches

grosse Schwierigkeiten, die endlich überwunden werden konnten bei Benutzung von wässriger, concentrirter Ammoniaklösung.

Unter diesen Umständen lässt sich der Reactionsverlauf, wenn man von der Enolformel des Esters ausgeht, ungezwungen formuliren:



bezw. dessen Amid.

Die Ausbeute an diesem Ammoniumsalz des

n-Hydro-α-oxy-α'-keto-$\Delta^{3,5}$-pyridin-β-carbonsäure-ester

betrug bis 52% der Theorie. Zu seiner Darstellung verfährt man am zweckmässigsten nach folgender Methode. Man mischt in kleinen Druckflaschen unter guter Abkühlung 5 Grm. Isaconitsäureester mit 25 Grm. bei 0° gesättigtem, wässrigem Ammoniak und lässt unter häufigem Umschütteln 16 Stunden lang stehen. Der Ester löst sich sofort vollständig unter Gelbfärbung der Flüssigkeit auf und nach etwa 2 Stunden beginnt die Ausscheidung eines festen Körpers, dessen Menge nach der angegebenen Zeit sich nicht weiter vermehrt. Nun saugt man ab, wäscht erst mit starker Ammoniaklösung, dann mit Alkohol und schliesslich mit Aether.

Ueber Schwefelsäure getrocknet, bildet das Produkt ein hellgelbes Pulver, das keinen scharfen Schmelzpunkt hat, sondern von 200° an sich zunehmend roth färbt und gegen 215°

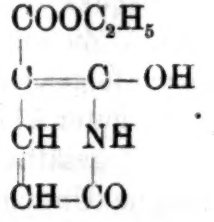
sich verflüssigt. Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, löslich in concentrirten Säuren. Beim Kochen mit Alkalien spaltet sich Ammoniak ab. Die nur kurze Zeit über Schwefelsäure getrocknete Substanz ergab folgende Analysenzahlen:

1. 0,1214 Grm. lieferten 0,0615 Grm. H_2O und 0,2141 Grm. CO_2.
2. 0,1437 Grm. lieferten 0,0737 Grm. H_2O und 0,2527 Grm. CO_2.
3. 0,1991 Grm. lieferten 24,4 Ccm. N bei 744 Mm. und 10°.

	Berechnet:	Gefunden:		
		1.	2.	3.
C_8	48,00	48,09	47,95 %	—
H_{12}	6,00	5,62	5,69 „	—
N_2	14,00	—	—	14,36 %
O_4	—	—	—	—.

Zur Prüfung auf die Art der Stickstoffbindungen wurde die Substanz mit 10procent. Natriumhydratlösung gekocht, wobei ein Atom Stickstoff als Ammoniak sich abspalten liess. Es wurden zur Neutralisation des aus 0,2426 Grm. entweichenden Gases verbraucht 12,30 Ccm. $\frac{n}{10}$ HCl = 0,0209 Grm. NH_3 = 8,61% NH_3, während sich für den Austritt von beiden Atomen Stickstoff berechnen = 17,00% NH_3.

Ueber n-Hydro-α-oxy-α'-keto-$\Delta^{3,5}$-pyridin-β-carbonsäureester,



Löst man die Ammoniumverbindung in concentrirter Salzsäure und versetzt die klare Flüssigkeit mit viel Wasser, so entsteht ein flockiger, weisser Niederschlag. Zur Reinigung krystallisirt man ihn am besten aus heissem Aceton um, worin er in der Kälte schwer löslich ist. Der Körper bildet nun seideglänzende Nadeln vom scharfen Schmelzp. 183°.

Seine Analyse in exsiccatortrocknem Zustande ergab folgendes Resultat:

1. 0,2034 Grm. lieferten 0,0883 Grm. H_2O und 0,3904 Grm. CO_2.
2. 0,1878 Grm. lieferten 0,0858 Grm. H_2O und 0,3608 Grm. CO_2.
3. 0,1911 Grm. lieferten 12,6 Ccm. N bei 761 Mm. und 17°.

	Berechnet:	Gefunden:		
		1.	2.	3.
C_8	52,45	52,34	52,39 %	—
H_9	4,92	4,82	5,07 „	—
N	7,65	—	—	7,65 %
O_4	—	—	—	—.

Die Verbindung ist unlöslich, bezw. schwer löslich in Wasser, Aether und verdünnten Säuren, wässrigem Ammoniak und Natronlauge. Durch Eisenchlorid wird ihre alkoholische Lösung blutroth gefärbt, giebt aber mit Pikrinsäure keine Fällung. Das in mässig warmem Wasser gelöste Ammoniumsalz giebt Niederschläge mit Silber-, Kupfer-, Blei-, Zink-Baryum- und Magnesiumsalzlösungen. Natriumcarbonat löst den Körper erst beim Erwärmen auf und lässt beim Erkalten eine Natriumverbindung ausfallen. Wird eine Probe mit etwas Phtalsäureanhydrid zusammengeschmolzen, so erhält man mit Wasser eine rothe Lösung, die auf Zusatz einiger Tropfen Ammoniak prachtvoll blau fluorescirt. Diese Reaction bezeichnet Ruhemann[1]) als charakteristisch für m-Dioxypyridine.

Die basischen Eigenschaften dieses Pyridinderivates sind gering, schon durch Wasser wird seine Lösung in concentrirten Säuren wieder zersetzt. Auch wird beim Eindunsten der concentrirten Salzsäurelösung über Natronkalk ein chlorfreies Produkt vom unveränderten Schmelzp. 183° zurückerhalten.

Darstellung der Silberverbindung des Hydro-oxy-pyridinderivates.

Am zweckmässigsten verfährt man so, dass man den Körper in möglichst wenig siedendem Alkohol löst, mit der berechneten Menge Natriumäthylat versetzt und nun das abgesaugte, in heissem Wasser gelöste Salz mit Silbernitrat fällt. Das im Exsiccator getrocknete Silbersalz ist weiss und ziemlich lichtbeständig.

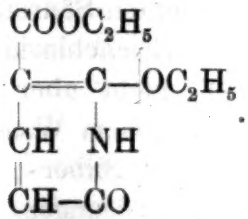
0,2664 Grm. lieferten 0,0738 Grm. H_2O und 0,3260 Grm. CO_2 und 0,0997 Grm. Ag.

[1]) Chem. Soc. 1893, 259.

	Berechnet:	Gefunden:
C_8	33,10	33,37 %
H_8	2,76	3,07 „
Ag	37,24	37,42 „
N	—	—
O_4	—	—.

Durch diese Analyse ist zugleich die Einbasicität der Verbindung nachgewiesen.

Ueber das Aethylderivat,



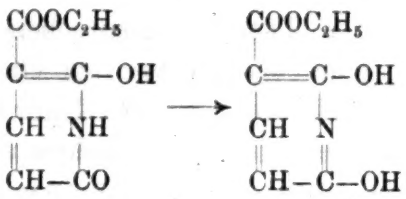
Wie zu erwarten, lässt sich in der eben erwähnten Silberverbindung das Silberatom leicht durch die Aethylgruppe ersetzen, wenn man sie sorgfältig getrocknet mit überschüssigem Jodäthyl in absolutem Aether auf dem Wasserbade erhitzt. Das ätherische Filtrat vom Jodsilber hinterliess verdunstet eine Krystallmasse, die aus leicht siedendem Petroläther umgelöst schneeweiss wurde und bei 66°—67° schmolz. Aus 2 Grm. Silbersalz resultirten 1,9 Grm. äthylirtes Produkt.

1. 0,2116 Grm. lieferten 0,1157 Grm. H_2O und 0,4398 Grm. CO_2.
2. 0,3224 Grm. lieferten 20,6 Ccm. N bei 747,5 Mm. und 23,5°.

	Berechnet:	Gefunden:	
		1.	2.
C_{10}	56,87	56,68 %	—
H_{18}	6,16	6,07 „	—
N	6,63	—	7,06 %
O_4	—	—	—.

Mit Ausnahme von Wasser ist die Substanz von den üblichen indifferenten Lösungsmitteln leicht aufnehmbar. Ihre alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid nur ganz hellgelbroth. Natriumcarbonat ist ohne Einwirkung auf die Verbindung.

Um zu entscheiden, ob vielleicht durch längeres Erhitzen eine Wasserstoffatomverschiebung im Sinne der beiden Formeln:



stattfände, wurde die Verbindung etwa 15 Stunden lang mit Alkohol am Rückflusskühler gekocht. Als nun mit überschüssigem Natriumäthylat versetzt wurde, schied sich ein hellgelber Niederschlag ab, dessen Natriumgehalt unzweifelhaft bewies, dass sich keine Umlagerung vollzogen hatte.

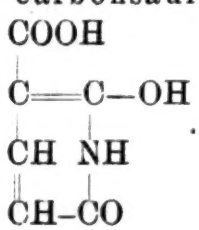
0,2346 Grm. exsiccatortrockne Substanz gaben 0,0841 Grm. Na_2SO_4 = 11,60 % Na

Berechnet für $C_8H_3O_4Na$ = 11,21 „

dagegen für $C_8H_7O_4Na_2$ = 20,26 „.

Stimmten nun alle bisher studirten Reactionen sehr gut mit dem chemischen Charakter überein, wie ihn der Körper $C_8H_9O_4N$, Schmelzp. 183°, nach der beigelegten Constitution besitzen musste, so wurde jeder Zweifel daran beseitigt durch seine Verseifung zur entsprechenden Carbonsäure und seine schliessliche Ueberführung in die schon bekannte α-α'-Dichlornikotinsäure.

Ueber n-Hydro-α-oxy-α'-keto-$\Delta^{3,5}$-pyridin-β-carbonsäure,



Die Verseifung geschah mittelst concentrirter Schwefelsäure, indem ein Gemisch von 1,5 Grm. Pyridinderivat und 15 Grm. dieser Säure im Wasserbade $2^1/_2$ Stunde lang erhitzt wurde. Alsdann wurde auf Eisstücke gegossen, wobei man aber zweckmässig das Gefäss von aussen noch gut mitkühlt, um nicht durch die Gegenwart von zu viel Wasser die Ausbeute herabzudrücken. Die in nadelförmigen Krystallen sich ausscheidende Säure saugt man ab und wäscht mit kleinen Mengen Wasser gut aus. Exsiccatortrocken betrug ihre Menge

1,15 Grm. (82% der Theorie entsprechend). Sie schmilzt, eingeschlossen in eine beiderseits zugeschmolzene Capillare und diese eingetaucht in ein auf etwa 180° vorgewärmtes Erhitzungsbad, bei 197°—198° unter starkem Aufschäumen. Der Schmelzpunkt blieb auch unverändert, nachdem der Körper zur Entfernung von etwaigem unverseiftem Ester mit Benzol ausgekocht war.

1. 0,1386 Grm. lieferten 0,0436 Grm. H_2O und 0,2352 Grm. CO_2.
2. 0,1735 Grm. lieferten 0,0525 Grm. H_2O und 0,2939 Grm. CO_2.
3. 0,1997 Grm. lieferten 16,30 Ccm. N bei 751 Mm. und 15°.

	Berechnet:	Gefunden:		
		1.	2.	3.
C_6	46,45	46,29	46,20 %	—
H_5	3,22	3,48	3,36 „	—
N	9,03	—	—	9,44 %
O_4	—	—	—	—.

Die Säure ist isomer, aber nicht identisch mit der von Ost[1]) untersuchten Komenaminsäure, welche mit 2 Mol. Wasser krystallisirt.

Mit concentrirter Kaliumnitritlösung giebt die vorliegende Säure keine Blaufärbung und unterscheidet sich hierdurch von der Citrazinsäure. In wässrigem Ammoniak ist sie löslich, doch färbt sich die Flüssigkeit an der Luft bald blau. Entfernt man das überschüssige Ammoniak durch Stehenlassen über Schwefelsäure, so erhält man Niederschläge mit Silber-, Kupfer-, Blei- und Baryumsalzlösungen. Das Silbersalz zersetzt sich schon nach kurzer Zeit. Mit Eisenchlorid entsteht eine purpurviolette Färbung.

Das hergestellte Bleisalz wurde untersucht:

0,3604 Grm. Salz (exsiccatortrocken) lieferten 0,2882 Grm. $PbSO_4$.

	Berechnet für $C_6H_3O_4N.Pb+1$ Aq.:	Gefunden:
Pb	54,64	54,54 %.

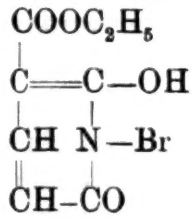
Ruhemann[2]) hat durch Einwirkung von Brom auf seine Alkyldioxypyridine wohlcharakterisirte Substitutionsprodukte dargestellt und ebenso aus Citrazinamid.[3])

Der Versuch, aus der eben besprochenen Säure ein ähnliches Produkt zu gewinnen, misslang; Brom wirkt hier an-

[1]) Dies. Journ [2] 27, 257.
[2]) Ber. 26, 1559. [3]) Das. 20, 3369.

scheinend nur als Oxydationsmittel, denn die mit Brom versetzte concentrirte salzsaure Lösung gab keine Ausscheidung, färbte sich aber nach kurzer Zeit erst grün, dann schwarz.

Dagegen konnte bei dem Ester (Schmelzp. 183°) ein Bromsubstitutionsprodukt von wahrscheinlich folgender Constitution:



gewonnen werden.

Fügt man zu einer Lösung des Esters in concentrirter Salzsäure eine ebensolche Bromlösung tropfenweise zu, eben bis zur schwachgelben Färbung, so entsteht alsbald ein reichlicher Niederschlag. Scharf abgesaugt und im Vacuum über Schwefelsäure und Natronkalk getrocknet, färbt sich die Substanz bei 210° dunkelblauschwarz, ohne zu schmelzen.

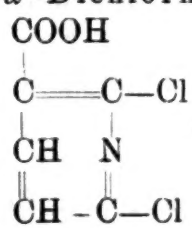
Eine Brombestimmung nach der Methode von Dumas ergab aus

0,1868 Grm. 0,1338 Grm. Ag_2Br_2.

	Berechnet für $C_8H_8O_4NBr$:	Gefunden:
Br	30,53	30,47 %

Die Reaction ist hier also nicht in dem Sinne, wie bei den Ruhemann'schen Derivaten verlaufen, wo drei Bromatome in das Molekül eintraten. Das Verhalten des untersuchten Körpers scheint sich vielmehr dem des von v. Pechmann und Stokes[1]) studirten Glutazins zu nähern, wo durch Brom eine Aufspaltung des Ringes verursacht wird.

Ueberführung des Hydrodioxypyridincarbonsäureesters in α-α'-Dichlornicotinsäure,



Zu diesem Zwecke erhitzte man 2 Grm. des Esters mit 16 Grm. Phosphorpentachlorid und etwas Phosphoroxychlorid

[1]) Ber, 18, 2290 u. 19, 2694.

erst im Wasserbade und dann im geschlossenen Rohr 6 Stunden lang auf 250°—260°. Beim Oeffnen des Rohres zeigte sich starker Druck. Der Rohrinhalt wurde durch Eis zersetzt, dann kurze Zeit im kräftigen Dampfstrom destillirt, wobei nur wenige Tropfen Oel übergingen. Der Rückstand wurde ausgeäthert und hinterblieben aus dem verdunsteten Aether hellgelbe Krystalle (1,4 Grm.) vom Schmelzp. 135°—136°. Aus einer Mischung von Aether und leichtsiedendem Petroläther unter Zusatz von Thierkohle umgelöst, schieden sich beim Verdunsten des Filtrates weisse Nädelchen ab, die nun bei 144° schmolzen. Nochmaliges Umkrystallisiren änderte diesen Schmelzpunkt nicht. Die Analyse bestätigte das Vorliegen des erwarteten Körpers.

1. 0,1925 Grm. lieferten 0,0317 Grm. H_2O und 0,2658 Grm. CO_2.
2. 0,2395 Grm. lieferten 15,7 Ccm. N bei 775 Mm. und 21°.
3. 0,2254 Grm. lieferten, nach Glühen mit Aetzkalk, 0,3328 Grm. Ag_2Cl_2.

	Berechnet:	Gefunden:		
		1.	2.	3.
C_6	37,50	37,65 %	—	—
H_3	1,56	1,65 „	—	—
N	7,18	—	7,41 %	—
Cl	36,98	—	—	36,53 %
O_2	—	—	—	—.

Seiferth[1]) giebt den Schmelzpunkt für eine Dichlornicotinsäure zu 138° an, bemerkt aber auch, dass die Analyse für Kohlenstoff zu hohe Zahlen ergeben hätte. Vielleicht erklärt sich hierdurch die Differenz mit den Schmelzpunkten, denn die beiden Säuren scheinen identisch zu sein. Seiferth konnte über die Constitution seiner Säure nichts anführen, durch diese Darstellung der Dichlornicotinsäure ist aber die Stellung der beiden Chloratome festgestellt.

In Uebereinstimmung mit Seiferth wurde die Leichtlöslichkeit des Calcium- und Baryumsalzes constatirt. Die gleiche Eigenschaft haben auch das Kupfer-, Silber- und Bleisalz.

Das mittelst Baryumcarbonat dargestellte Baryumsalz hatte den zur Theorie stimmenden Metallgehalt.

0,1956 Grm., bei 100° getrocknet, lieferten 0,0866 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet für $(C_6H_2O_2NCl_2)_2Ba$:	Gefunden:
Ba	26,39	26,03 %.

[1]) Dies. Journ. [2] **34**, 259.

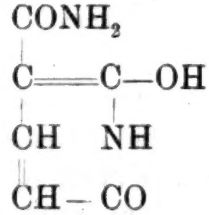
Versuche zum Nachweis weiterer Produkte der Einwirkung von Ammoniak auf Isaconitsäureester.

Da, wie oben erwähnt, das vorher behandelte Hydrodioxypyridinderivat nur in einer Menge von 52% der theoretisch möglichen Ausbeute entstanden war, so galt es, im ammoniakalischen Filtrate nach dem Verbleib des Restes vom Isaconitsäureester zu suchen. Durch die sehr leichte Oxydirbarkeit der Flüssigkeit, welche sich schon nach kurzem Stehen an der Luft durch eine intensive Grün- und Blaufärbung offenbarte, bot die Erreichung dieser Absicht nicht unbedeutende Schwierigkeiten, die bei nachfolgend beschriebener Behandlung einigermassen überwunden wurden.

Dunstet man das ammoniakalische Filtrat im Vacuum möglichst rasch ein, so hinterbleibt eine ziemlich spröde, amorphe, dunkelbraune Masse. Zu ihrer Reinigung löst man sie in wenig concentrirter Salzsäure, fällt nun durch Wasserzusatz und erhält endlich nach mehrfach wiederholtem Verfahren einen Körper vom Schmelzp. 206° unter Aufbrausen. Die Verbindung war immer noch etwas grau gefärbt und die Ausbeute bei diesem umständlichen Reinigungsverfahren naturgemäss eine geringe, weshalb auch nicht viele Versuche zu ihrer Charakterisirung angestellt werden konnten.

Wenn auch mit einem gewissen Vorbehalt, fassen wir die Verbindung als das

Amid der Hydrodioxypyridincarbonsäure



auf.

Folgende Gründe veranlassen uns dazu. Die Reactionsbedingungen sind durchaus geeignete zur Entstehung dieses Körpers. Eine Ammoniumverbindung ist der Darstellung nach ausgeschlossen. Mit Natronlauge erhitzt, giebt die Verbindung ein Atom Stickstoff in Form von Ammoniak ab.

0,2084 Grm. entwickelten eine Menge Ammoniak, welche zur Neutralisation 1,38 Ccm. $\frac{n}{1}$ HCl brauchten.

	Berechnet für $C_6H_6O_3N_2$:	Gefunden:
NH_3	11,04	11,25 %.

Eine Stickstoffbestimmung ergab den erwarteten Gehalt:

0,2590 Grm. lieferten 41,40 Ccm. N bei 752 Mm. 19°.

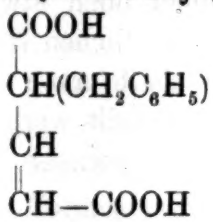
	Berechnet für $C_6H_6O_3N_2$:	Gefunden:
N	18,18	18,17 %.

Geringe Spuren der Substanz färben sich mit Eisenchlorid blutroth, auf das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe hindeutend.

Untersuchung von Benzylisaconitsäureester.

1. Sein Verhalten gegen Alkalihydroxyd und Barythydrat.

Von theoretischem Interesse erschien die Beantwortung der Frage, ob durch alkalische Mittel bei dem obigen Vertreter alkylsubstituirter Isaconitsäureester normale Verseifung oder auch Spaltung der Kohlenstoffkette herbeigeführt würde? Der experimentelle Erfolg entschied unzweifelhaft dafür, dass bei glattem Reactionsverlaufe Benzylglutaconsäure



gebildet wurde.

5 Grm. Benzylisaconitsäureester wurden mit 2,5 Grm. Kalihydrat und 10 Grm. Alkohol 7 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht, dann mit Salzsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdunsten des Aethers hinterblieben 2,7 Grm. farblose Krystalle, welche mit Alkohol gewaschen, den Schmelzp. 150°—152° der Benzylglutaconsäure hatten, deren Vorliegen auch die Analyse bestätigte.

1. 0,1292 Grm. lieferten 0,0640 Grm. H_2O und 0,3094 Grm. CO_2.
2. 0,1703 Grm. lieferten 0,0864 Grm. H_2O und 0,4082 Grm. CO_2.

	Berechnet:	Gefunden: 1.	2.
C_{12}	65,45	65,31	65,37 %
H_{12}	5,45	5,50	5,63 „
O_4	—	—	—.

Bei der Verseifung mit Barythydrat wurden ebenfalls 5 Grm. Ester mit 15 Grm. krystallisirtem Salz und 30 Grm. Wasser 10 Stunden lang erhitzt. Alsdann verdünnte man bis auf 500 Ccm. und leitete in der Hitze Kohlensäure bis zur Sättigung ein. Das durch Eindampfen stark concentrirte Filtrat blieb klar und erst auf Zusatz von Alkohol wurde ein Salz ausgefällt, das bei 100° getrocknet 4,975 Grm. wog. Der Metallgehalt stimmte für Baryumbenzylglutaconat.

1. 0,4478 Grm. lieferten 0,2916 Grm. $BaSO_4$.
2. 0,5762 Grm. lieferten 0,3162 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{12}H_{10}O_4.Ba$:	Gefunden: 1.	2.
Ba	38,59	38,29	38,16 %

Durch Zersetzen mit Salzsäure und Ausäthern wurde dann daraus Benzylglutaconsäure (Schmelzp. 151°—152°) erhalten.

0,1889 Grm. lieferten 0,0962 Grm. H_2O und 0,4538 Grm. CO_2.

	Berechnet:	Gefunden:
C_{12}	65,45	65,51 %
H_{12}	5,45	5,65 „
O_4	—	— .

Bei beiden Versuchen war also fast die berechnete Menge, d. h. 85% und 97% der Theorie an Benzylglutaconsäure entstanden.

2. Einwirkung von a) Anilin und b) Ammoniak auf alkylirte Isaconitsäureester.

In dieser Beziehung wurden gewissermassen nur orientirende Versuche angestellt zur Beantwortung der Hauptfrage, ob Spaltung der Kohlenstoffkette oder Ringschliessung eintritt?

Sichergestellt wurde, dass Benzylisaconitsäureester mit 10procent. ätherischer Anilinlösung kein Additionsprodukt liefert, denn nach 8tägigem Stehenlassen einer solchen Mischung, Behandeln mit Salzsäure, Ausziehen mit Aether u. s. w. hinterblieb ein Oel, welches den unveränderten Siedepunkt des Benzylisaconitsäureesters hatte.

Wurde der benzylirte Ester bei 150° mit Anilin in Reaction gebracht und entsprechend behandelt, so resultirte auch hier ein äusserst zähflüssiges Oel, aus welchem kein reiner

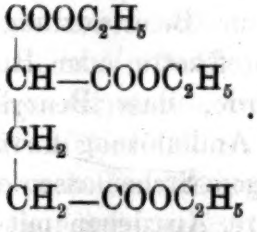
Körper gewonnen werden konnte. Benzylmalonanilid dürfte nicht vorhanden gewesen und also auch keine Spaltung eingetreten sein.

Concentrirte wässrige Ammoniaklösung wirkte anscheinend sehr langsam auf Benzylisaconitsäureester ein. Nach monatelangem Stehenlassen in einer Druckflasche war nur eine sehr geringe Abnahme des Oeles zu bemerken. Beim Oeffnen der Flasche färbte sich der Inhalt sofort dunkelblau und es fiel ein ebenso gefärbter voluminöser Niederschlag aus, von dessen weiterer Untersuchung abgesehen wurde.

Auch ein Versuch mit Aethylisaconitsäureester und concentrirter Ammoniaklösung war nicht erfolgreicher. Eine solche Mischung gab eine klare Lösung nach 60stündigem Erhitzen im geschlossenen Rohr bei 100°. Die weitere Aufarbeitung führte zu amorphen Niederschlägen, die grosse Neigung zur Verfärbung und Verharzung zeigten, sodass die angewandten Reinigungsversuche fehlschlugen.

Aus all den beobachteten Erscheinungen, die allerdings nicht die wünschenswerthe Aufklärung gefunden haben, weshalb ihr Studium gelegentlich unter veränderten Versuchsbedingungen wiederholt werden soll, lässt sich immerhin mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit der Schluss ziehen, dass sich Pyridinderivate und keine Spaltungsprodukte (Malonamide) gebildet haben.

Ueber α-Monocarboxylglutarsäureester (ω_2-ω_1-Propantricarbonsäureester),



Nach den bisherigen Ermittlungen interessirte es, auch den reducirten Isaconitsäureester noch in den Kreis der Untersuchung zu ziehen.

Es ergab sich das Resultat, dass dieser Ester glatt ein Triamid liefert, also weder Neigung zu Spaltungserscheinungen,

noch zu Ringbildungen zeigt und sich in dieser Beziehung ganz analog dem Dicarboxylglutarsäureester[1]) verhält.

Der Propantricarbonsäureester ist schon von Emery[2]) aus β-Jodpropionsäureester und Natriummalonester dargestellt worden. Bequemer gewinnt man ihn nach dem zuerst von J. Wislicenus eingeführten und auch bei der Reduction[3]) des Dicarboxylglutaconsäureesters mit bestem Erfolge angewandten Verfahren der Einwirkung von Zinkstaub auf eine Eisessiglösung.

13 Grm. Isaconitsäureester wurden in 400 Grm. Eisessig gelöst, einige Cubikcentimeter Wasser zugefügt und unter Erwärmen auf dem Wasserbade 60 Grm. Zinkstaub allmählich eingetragen. Nach 3stündiger Behandlung gab eine ausgeätherte Probe mit Eisenchlorid keine Blautärbung mehr und war daher die Reaction als beendet zu betrachten. Nun wurde vom ungelösten Zink abgesaugt und mit Aether ausgeschüttelt, der Aether erst mit Wasser, dann mit verdünnter Natriumcarbonatlösung und schliesslich bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction ausgewaschen. Der getrocknete Verdampfungsrückstand ging glatt bei 171° unter 18 Mm. Druck über (nach Emery bei 161° unter 12 Mm.). Die Ausbeute betrug 9 Grm. Die Analyse sprach für die Reinheit des Esters.

1. 0,1562 Grm. lieferten 0,1097 Grm. H_2O und 0,3175 Grm. CO_2.
2. 0,1669 Grm. lieferten 0,1159 Grm. H_2O und 0,3372 Grm. CO_2.

	Berechnet:			Gefunden:	
				1.	2.
C_{12}	55,81 und	C_{12}	55,38	55,32	55,10 %
H_{18}	6,97 und	H_{20}	7,69	7,78	7,72 „
O_6	— und	O_6	—	—	—.

Als weiteres Kriterium für eine vollständig gelungene Reduction gab Eisenchlorid mit dem Ester keine Spur Blaufärbung.

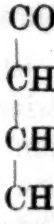
---

[1]) C. Jahn, „Ergänzende Studien über den Dicarboxylglutarsäureester". Dissertation, Leipzig 1898.

[2]) Ber. **24**, 282.

[3]) Guthzeit u. Dressel, Ann. Chem. **256**, 172.

Ueber Monocarboxylglutarsäuretriamid,



3,6 Grm. dieses Esters wurden mit 25 Ccm. bei 0° gesättigter alkoholischer Ammoniaklösung im geschlossenen Rohr 12 Stunden lang auf 110°–120° erhitzt. Im erkalteten Reactionsgemisch hatten sich reichlich nadelförmige Krystalle abgeschieden, die abgesaugt und mit Aether gewaschen wurden. Sie schmolzen scharf bei 181° und die Analysenwerthe bestätigten das Vorliegen von reinem Triamid.

1. 0,1722 Grm. lieferten 0,1016 Grm. H_2O und 0,2621 Grm. CO_2.
2. 0,1704 Grm. lieferten 0,1006 Grm. H_2O und 0,2590 Grm. CO_2.
3. 0,1814 Grm. lieferten 39,4 Ccm. N bei 757,5 Mm. und 23°.

	Berechnet:	Gefunden:		
		1.	2.	3.
C_6	41,61	41,51	41,45 %	—
H_{11}	6,36	6,55	6,56 „	—
N_3	24,28	—	—	24,40 %
O_3	—	—	—	—.

Die Krystalle färben sich beim Liegen an der Luft leicht hellviolett. In Wasser ist das Amid ziemlich leicht löslich.

Zusammenfassung der Resultate.

Die Hauptergebnisse der vorliegenden Arbeit sind die folgenden:

1. Der Isaconitsäureester enthält entsprechend der ihm beigelegten Constitutionsformel ein durch Metalle und Alkyle ersetzbares Wasserstoffatom.

2. Seine Verseifung mit Salzsäure oder mit alkalischen Mitteln in der Kälte verläuft in normaler Weise, doch wird die Ausbeute an Glutaconsäure durch gleichzeitig entstehende Oxyglutarsäure immerhin bis gegen 50% der Theorie herabgedrückt.

3. Die Verseifung mit heisser Barytlösung liefert nur sehr wenig Glutaconsäure und Oxyglutarsäure, dagegen erleidet der Ester (bis zu 50% seiner Menge) eine Spaltung seiner Kohlen-

stoffkette unter Bildung von malon-, ameisen- und essigsaurem Salz.

4. Auch durch Einwirkung von alkylsubstituirten Aminbasen findet weitgehend die gleiche Spaltung statt, und zwar:

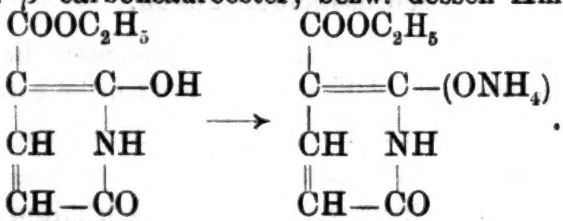
a) mit Aethylamin schon bei Zimmertemperatur unter Entstehung von Malondiäthylamid und anderen nicht isolirten Produkten;

b) mit Anilin erst bei 150° unter Bildung von Malonanilid. Sehr bemerkenswerth ist hier die Beobachtung eines Zwischenprodukts, welches entsteht durch Addition von einem Molekül Anilin an den Isaconitsäureester bei gewöhnlicher Temperatur und aufzufassen ist als

β-Anilino-α-Carboxylglutarsäureester

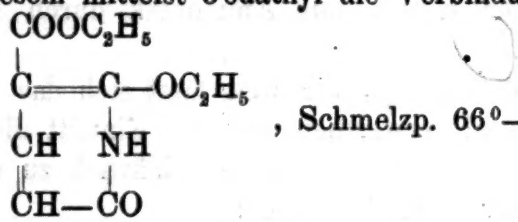
$CH(COOC_2H_5)_2$-$CH(NHC_6H_5)$-$CH_2COOC_2H_5$.

5. Ammoniak selbst spaltet, auffallenderweise, den Ester unter keinen Umständen, sondern giebt Veranlassung zur Entstehung von Pyridinderivaten und zwar von n-Hydro-α-oxy-α'-keto-$\Delta^{3,5}$-pyridin-β-carbonsäureester, bezw. dessen Ammoniumsalz,



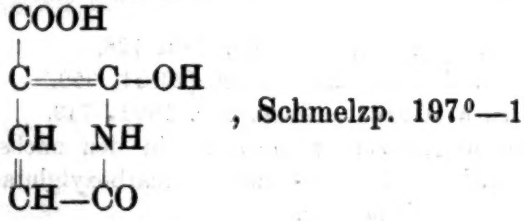
Schmelzp. 183°.

Zu ihrer Kennzeichnung wurde dargestellt das Silbersalz und aus diesem mittelst Jodäthyl die Verbindung:



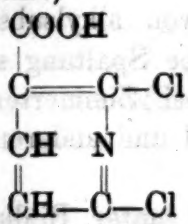
, Schmelzp. 66°—67°.

Durch Verseifung mit Schwefelsäure konnte gewonnen werden die freie Säure:



, Schmelzp. 197°—198°.

Einwirkung mit Phosphorpentachlorid führte zur α-α′-Dichlornicotinsäure,



, Schmelzp. 144°.

6. Alkylsubstituirte Isaconitsäureester werden durch Alkalien normal und glatt zu Alkylglutaconsäuren verseift, wenn man das Verhalten des Benzylisaconitsäureesters verallgemeinern darf.

Bei Einwirkung von Anilin und Ammoniak erfolgt wahrscheinlich Ringschluss zu Pyridinderivaten.

7. Der durch Reduction des Isaconitsäureesters dargestellte Monocarboxylglutarsäureester wird durch Ammoniak auch bei höherer Temperatur nahezu quantitativ in sein Triamid übergeführt.

Schlussbemerkungen.

Ueberblickt man zunächst im Allgemeinen die erhaltenen Resultate, so ergiebt sich mit aller Deutlichkeit, dass der Isaconitsäureester, in guter Uebereinstimmung mit seiner Constitution, ein in der Mitte zwischen Glutacon- und Dicarboxylglutaconsäureester stehendes chemisches Verhalten zeigt. Wie dieser wird seine Kohlenstoffkette durch Anilin[1]) oder alkalische Mittel[2]) in der Hitze leicht gespalten, wie jener giebt er, unter Erhaltung seiner Kette, mit Ammoniak durch Ringschluss Pyridinderivate.[3])

Fragt man sich nun, wie weit lässt sich das vorhandene Thatsachenmaterial verwerthen, um den Eintritt dieser beiden so verschiedenen Wirkungsvorgänge erklärlich zu machen, so lässt sich darüber folgendes sagen:

Betrachtet man zunächst die Einwirkung von Anilin auf den Di- und Mono-ester[4]), dann erscheint besonders hervor-

[1]) Guthzeit u. Band, Ann. Chem. 285, 128.

[2]) Guthzeit u. Bolam, dies. Journ. [2] 54, 359.

[3]) Ruhemann u. Morell, Chem. Soc. 1891, 743.

[4]) Der Kürze wegen sei es gestattet, in den nachstehenden Erörterungen den Dicarboxylglutacon- und Monocarboxylglutaconsäureester (Isaconitsäureester) so zu benennen.

hebenswerth die Bildung eines Anilinadditionsproduktes in beiden Fällen, welches nun sicher erst die Verbindung befähigt, bei weiterer Einwirkung eine Sprengung ihrer Kohlenstoffkette zu erleiden. Ohne Zweifel ist aber hier von weiterem Einfluss, ob diese beiden Ester in ihrer Enol- oder echten Esterform reagiren. Zum Studium dieser Verhältnisse sind schon Arbeiten im Gange. Anilin ist sicher nicht so stark basisch, als dass dadurch, wie bei Gegenwart von alkalischen Mitteln, die Enolbildung herbeigeführt würde. Bei den hier besprochenen Untersuchungen muss man annehmen, dass stets Gemische beider Tautomerieformen in Reaction getreten sind.

Durchaus entsprechend ihrer verschieden stark negativen Natur, gemäss dem differenten Gehalt einer Carbäthoxylgruppe, zeigt sich nun auch das Verhalten der beiden Anilinadditionsprodukte. Das des Di-esters ist verhältnissmässig recht unbeständig; schon bei längerem Aufbewahren im trockenen Zustande tritt Zerfall ein, leichter beim Stehenlassen mit überschüssigem Anilin, und ein salzsaures Salz ist nicht isolirbar.

Die Verbindung des Mono-esters dagegen erscheint gut haltbar, erleidet erst Spaltung gegen 150° und giebt ein gut charakterisirtes Salz.

Bezüglich der Einwirkung von Anilin auf die alkylirten Ester sollen erst noch weitere systematische Studien angestellt werden.

Jedenfalls ist die nicht beobachtete Bildung eines Anilino-Benzylmono-esters — der Benzyldi-ester wird sich zweifellos ebenso verhalten — ungezwungen verständlich durch die stark geschwächte Negativität der Verbindung in Folge der eingetretenen Benzylgruppe.

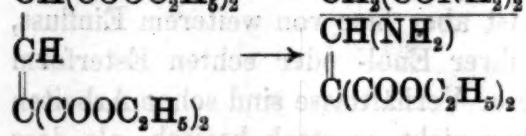
Zum besseren Verständniss dieser fraglichen Vorgänge bleibt noch zu studiren die Einwirkung von Anilin auf Glutaconsäureester.

Wenden wir uns nun den mit Ammoniak herbeigeführten Umsetzungen zu, so treten hier bei dem Di- und Mono-ester sehr merkwürdige Unterschiede auf.

Während der Di-ester[1]) selbst und auch seine Alkylderi-

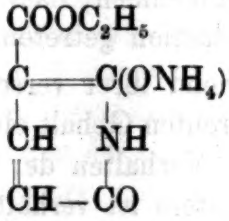
[1]) Ruhemann u. Morell, Chem. Soc. 1892, 791 u. 1893, 874.

vate durch concentrirte wässrige Ammoniaklösung schon bei gewöhnlicher Temperatur sich spalten im Sinne der Formeln:



, bezw. Alkylmalonamid,

so ist dieses beim Mono-ester gar nicht der Fall, sondern es bildet sich nach der früher gegebenen Gleichung das Pyridinderivat:

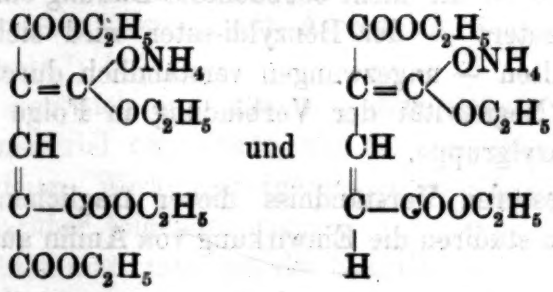


Auch die alkylirten Mono-ester scheinen Ringschliessungen zu geben, doch müssen hier noch experimentelle Nachprüfungen stattfinden.

Beim Glutaconsäureester[1]) und besonders bei seinen Alkylderivaten ist die Bildung von Dioxypyridinen klar nachgewiesen.

Folgende Erklärungsversuche dieser Vorgänge scheinen uns erwähnenswerth.

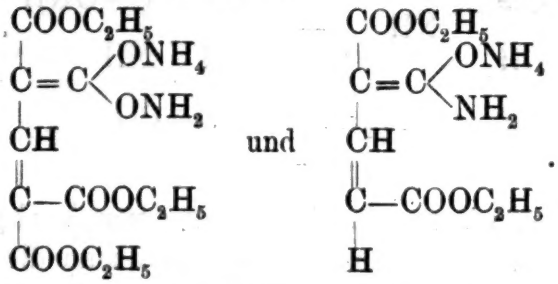
Berechtigt ist nach früheren Erfahrungen (so beim Acetessigester u. a.) die Annahme vorläufiger Bildung von Ammoniumsalzen der „Enolformen“:



Bei weiterer Einwirkung von Ammoniak kann man sich vorstellen, dass jetzt von beiden Verbindungen die Aethoxylgruppen angegriffen werden, welche auch nach den Untersuchungen von Claisen über Aethoxymethylenmalonsäureester[2])

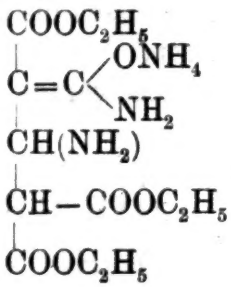
[1]) Ruhemann u. Morrel, Chem. Soc. 1891, 743 u. 1893, 874.
[2]) Ann. Chem. 297, 77.

ganz besondere Reactionsfähigkeit besitzen. So wird Veranlassung gegeben zur Entstehung der Verbindungen:



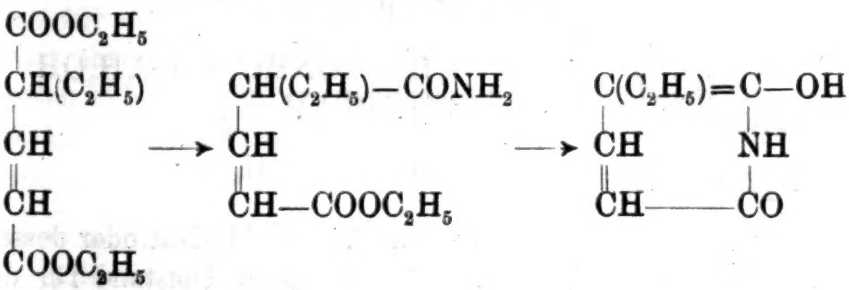
und

Nun aber tritt die stärker negative Natur des Di-esters in Kraft und es wird noch ein weiteres Molekül Ammoniak von ihm aufgenommen:

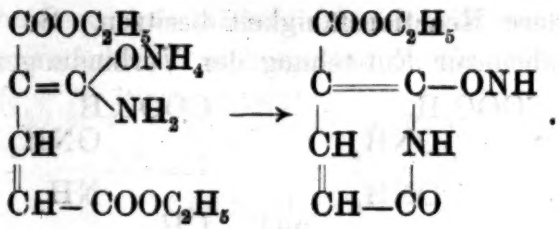


worauf die oben gegebene Spaltungsgleichung ihre Verwirklichung findet. Zunächst allerdings ist diese letztere Auffassung noch hypothetisch, da das Additionsprodukt bisher nicht gefasst werden konnte. Allein der Hinweis auf die Analogie bei der Anilinreaction und die thatsächlich gelungene Isolirung auch des zweiten Spaltunzsproduktes des Aminoäthylendicarbonsäureesters hat wohl genügend Ueberzeugendes.

Das weitere Verhalten des Mono-esters aber, gleichartig mit dem des Glutaconsäureester, ist nun leicht verständlich, besonders wenn wir auf eines der wirklich isolirten Alkyldioxypyridine Bezug nehmen, so beispielsweise:

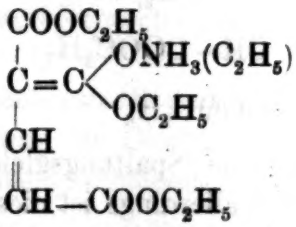


und dementsprechend:

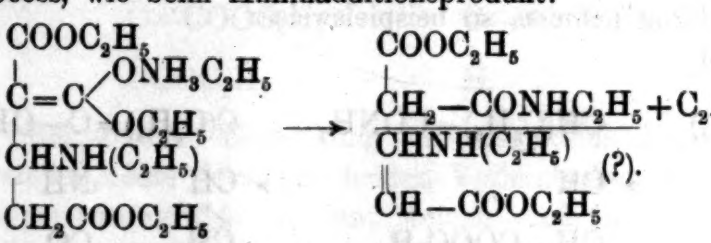


Versuchen wir nun die Einwirkung von Aethylamin auf den Mono-ester zu interpretiren, so muss man die hierbei gefundene Thatsache des Spaltungsvorganges — also eine Reactionsweise, die mehr an die von Anilin, wie von Ammoniak erinnert — zunächst wohl als recht auffallend bezeichnen. Eingehendere Ueberlegungen lassen die Umsetzung doch einigermassen überzeugend erklären.

In erster Phase wird sich, gerade wie mit Ammoniak, die Aethylammoniumverbindung:



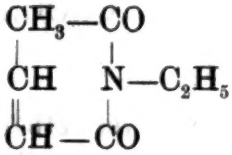
bilden müssen. Alsdann aber wird die durch den Eintritt des stark positiven Aethylamins am meisten beeinflusste Aethoxylgruppe zunächst nicht mehr reagiren. Entsprechend jedoch den hier besonders stark zum Ausdruck kommenden electrochemischen Gegensätzen, besitzt die ganze Verbindung immer noch negativen Charakter genug, um ein weiteres Molekül Aethylamin aufzunehmen und nun vollzieht sich der Spaltungsprocess, wie beim Anilinadditionsprodukt:



Ist es auch nicht gelungen, das Aethylenderivat oder dessen Spaltungsstücke zu isoliren, so fällt dieser Umstand für die Deutung des Hauptvorganges nicht wesentlich ins Gewicht.

Auf den Di-ester wirkt Methylaminlösung nach Ruhemann und Sedzwick[1]) in ganz analoger Weise ein unter Bildung von Malondimethylamid und Aminoäthylendicarbonsäureester. Diese Reaction bedarf nach den vorstehenden Erörterungen keiner weiteren Erklärung.

Das Verhalten des Glutaconsäureesters zu Monalkylaminen ist noch nicht studirt worden; es würden sicher dabei n-Alkyldioxypyridine entstehen, von denen ein Vertreter, das n-Aethyl-α'-oxy-pyridon



auf anderem Wege gewonnen wurde.[2])

Was nun die hydrolytische Zersetzung des Mono-esters durch alkalische Mittel anbetrifft, so entsprechen die erhaltenen Resultate eigentlich[3]) vollständig den früher beim Di-ester beobachteten.

Hervorgehoben mag werden, dass ebenso wenig, wie aus dem Di-ester die Tetracarbonsäure, aus dem Mono-ester die Tricarbonsäure darzustellen möglich war, immer entstand nur Glutaconsäure, selbst bei kalter Einwirkung von Alkalilösungen. Bei Behandlung mit alkalischen Flüssigkeiten in der Hitze werden beide Ester in ihrer Hauptmenge gespalten in malon-, ameisen- und essigsaures Salz.

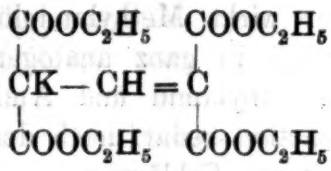
Ueberzeugende Gründe für den Eintritt dieser Reactionserscheinungen lassen sich zur Zeit wohl nicht beibringen. Das bezüglich des Di-esters Gesagte (a. a. O.) gilt ja natürlich auch für den Mono-ester. Nur eine dort gegebene Auffassung muss nach inzwischen erlangter Erfahrung doch geändert werden. Den Grund für den normalen Verlauf der Verseifung mit kalter Alkalilauge in der anfänglichen Bildung der Verbindung:

---

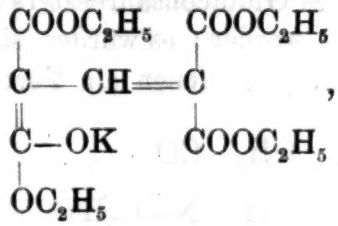
[1]) Ber. **28**, 822.

[2]) Haussmann, Ann. Chem. **285**, 86.

[3]) Guthzeit u. Bolam, dies. Journ. [2] **54**, 359.



zu suchen, die dann in der Hitze erst sich umwandelt in:



diese Ansicht ist nicht mehr vertretbar. Unter dem Einfluss des Alkalis entsteht sicher immer die der Enolformel entsprechende Verbindung. Zweifellos geht alsdann, wie bei den Spaltungsvorgängen mit den stickstoffhaltigen Basen, dem Sprengen der Kohlenstoffkette eine Anlagerung von Wasser voraus, die dann durch Häufung der negativen Gruppen im Estermolekül den weiteren Verlauf der Reaction bedingt.

Warum aber dieser Zerfall und die Wasseraufnahme bei kalter Einwirkung nicht stattfindet, dafür bleibt dann nur die Erklärung, dass die unter diesen Umständen äusserst langsam vor sich gehende Hydrolyse auch sehr allmählich nur den chemischen Charakter der ganzen Verbindung ändert und dadurch die Möglichkeit eines anderen Zersetzungsverlaufs bietet. Bei den alkylirten Estern aber, bei welchen die Enolform ausgeschlossen ist, lässt sich eine viel grössere Beständigkeit ihres Baues gegenüber chemischen Angriffen hydrolysirender Substanzen gut denken.

Die erhaltenen Resultate gestatten die Schlussfolgerung zu ziehen, dass die doppelte Kohlenstoffbindung auf die Spaltbarkeit von grösserem Einflusse ist, als das Vorhandensein von labilen Wasserstoffatomen. So lassen sich der Propantetra-[1]) und -tricarbonsäureester[2]) mit heisser Alkalilösung glatt zu Glutarsäuren verseifen und ist als Zwischenprodukt im ersteren Falle sogar auch die Isolirung der Propantetracarbonsäure gelungen.

---

[1]) Dressel, Ann. Chem. **256**, 174.
[2]) Emery, Ber. **24**, 282.

Weiter offenbart sich aber dieser genannte Unterschied in den Einwirkungen von Anilin und Ammoniak auf den Dicarboxylglutacon- und Dicarboxylglutarsäureester. Ersterer erleidet die Spaltungen, auf welche schon mehrfach Bezug genommen wurde, letzterer dagegen giebt in bester Ausbeute ein Tetraanilid[1]) und ein Tetramid.

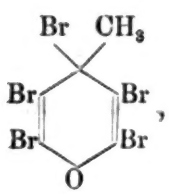
Tritt auch in dem Verhalten von Propen- und Propantricarbonsäureester gegen Ammoniak nicht gleich scharf der Unterschied hervor, wie bei den obigen Estern, so zeigt sich doch eine wesentliche Differenz in den Eigenschaften der Produkte, indem einerseits Pyridinderivate, andrerseits ein sehr beständiges Triamid entstehen.

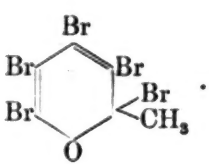
Ueber Ketobromide und Methylenchinone;

von

Th. Zincke.

Die durch Einwirkung von Brom auf alkylirte Phenole — o- und p-Kresol, as. Xylenol, Pseudocumenol — entstehenden, sehr reactionsfähigen Bromverbindungen habe ich seiner Zeit als Ketobromide aufgefasst[2]), in welchen das Brom neben dem Alkyl steht; die beiden Pentabromverbindungen aus o- und p-Kresol also entsprechend den Formeln:



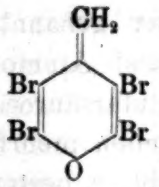


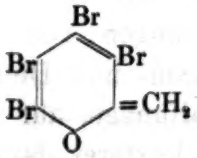
Diese Stellung des Broms ist meiner Meinung nach die Ursache der Reactionsfähigkeit jener Derivate, sie ermöglicht eine Abspaltung von Bromwasserstoff und damit den Uebergang in chinonartige Derivate, in Methylenchinone:

---

[1]) C. Jahn, Dissertation, Leipzig 1898.

[2]) Dies. Journ. [2] **56**, 157 u. Ber. **28**, 3121.

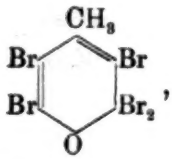


,


,

welche im Stande sind, Wasserstoff, Wasser, Alkohol etc. zu addiren.

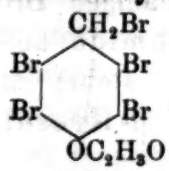
Eine Abspaltung von unterbromiger Säure unter Mitwirkung von Wasser scheint bei diesen Bromiden nicht einzutreten, in Folge dessen machen sie aus Jodkalium kein Jod frei, wie es die gewöhnlichen Ketobromide, welche CO und CBr_2 enthalten, thun. Auch das mit dem oben formulirten p-Derivat isomere Ketobromid[1]),



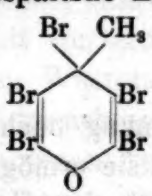
,

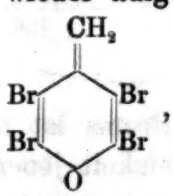
reagirt in dieser Weise.

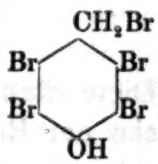
Die Annahme von chinonartigen Zwischenprodukten erklärt die meisten Reactionen der erwähnten Bromide in einfacher und durchaus befriedigender Weise, nur die Erklärung der Einwirkung von Säure-Anhydriden bietet Schwierigkeiten. Beim Kochen mit Essigsäure-Anhydrid geht das oben formulirte p-Ketoderivat über in eine Acetylverbindung, welcher man die Formel:



geben muss.[2]) Will man auch hier das chinonartige Zwischenprodukt annehmen, so ist es das wahrscheinlichste, dass der abgespaltene BrH sofort wieder aufgenommen wird:



,


,


[1]) Dieses Ketobromid erhielt man aus dem Tetrabrom-p-Kresol durch Einwirkung von Bromkalk; es schliesst sich in seinem Verhalten den vielfach untersuchten Ketochloriden an.

[2]) Dies. Journ. [2] **56**, 168.

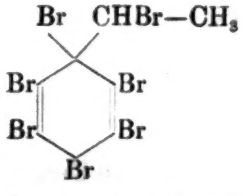
und dann erst Einwirkung von Essigsäure-Anhydrid eintritt. Man kann aber auch, worauf ich in der citirten Abhandlung hingewiesen habe, annehmen, dass das Ketobromid unter gewissen Umständen als Oxyderivat zu reagiren vermöge; ich betonte aber dabei, dass eine Entscheidung dieser Frage sich nur durch Darstellung und Untersuchung eines Methylenchinons werde erbringen lassen.

Ich habe mich nun bei der Fortsetzung dieser Versuche bemüht, verschiedene reactionsfähige Ketobromide in Methylenchinone überzuführen, die Resultate sind aber bei den methylirten Phenolen — o- und p-Kresol, Xylenol, Pseudocumenol — bis jetzt durchaus negativ. Ebenso wenig Erfolg hatte die Wiederaufnahme älterer Versuche, von den Oxyketonen[1]) aus zu solchen Verbindungen zu gelangen.

Auch das p-Aethylphenol, welches ich in Gemeinschaft mit Herrn Siebert untersucht habe, hat uns enttäuscht und kein Methylenchinon geliefert.[2]) Ein überraschend günstiges

[1]) Ber. 28, 3121.

[2]) Die Untersuchung des p-Aethylphenols wird fortgesetzt, ich erwähne daher nur kurz, dass es leicht in Ketobromid übergeführt werden kann. Wir haben vom Tribromäthylphenol ausgehend ein Penta- und Hexabromderivat erhalten, welche sich in Bezug auf das Verhalten gegen Alkohole, Wasser, Essigsäure den Bromderivaten des p-Kresols etc. an die Seite stellen. Bei der Reduction liefert das Pentabromderivat aber kein Tetrabromäthylphenol, sondern ein Tribromvinylphenol. Unter der Voraussetzung, dass das Tribromäthylphenol das Brom in der Hauptkette enthält, wird dem Vinylderivat die Formel $C_6HBr_3(OH)C_2H_3$ zukommen. Durch Aufnahme von Brom geht es aber nicht über in das Derivat: $C_6HBr_3(OH)C_2H_3Br_2$, sondern es entsteht wieder das ursprüngliche Pentabromketon, dem wir vorläufig die Formel:



geben. Wie ich glaube, ist das ein experimenteller Beweis für meine Ansicht, dass gewisse Phenolderivate mit halogenhaltiger Seitenkette nicht existenzfähig sind und in die isomeren Ketobromide übergehen.

Auch das Hexabromderivat giebt bei der Reduction eine ungesättigte Verbindung, 4 At. Brom enthaltend, welche mit Brom das Hexabromid regenerirt, mit Bromwasserstoff dagegen in das Pentabromid

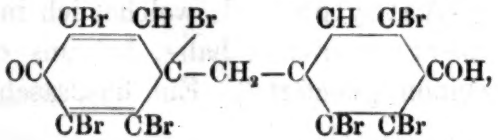
Resultat ergab dagegen die Untersuchung eines complicirteren Phenols, des p-Dioxydiphenylmethans,

$$HO.C_6H_4-CH_2-C_6H_4.OH,$$

welche ich mit Herrn Krügener zusammen ausgeführt habe. Dieses Phenol nimmt zunächst 4 resp. 6 At. Brom auf unter Bildung von Substitutionsprodukten:

$$HO.C_6H_2Br_2-CH_2-C_6H_2Br_2.OH,$$
$$HO.C_6HBr_3-CH_2-C_6HBr_3.OH,$$

Durch Erhitzen mit Brom im zugeschmolzenen Rohr kann das Hexabromderivat übergeführt werden in eine Heptabromverbindung, welche alle Kennzeichen der reactionsfähigen Bromide von Auwers an sich trägt; ein Bromatom kann leicht gegen OH, OCH_3, OC_2H_3O etc. ausgetauscht werden. Wir geben daher der Verbindung vorläufig die Formel:

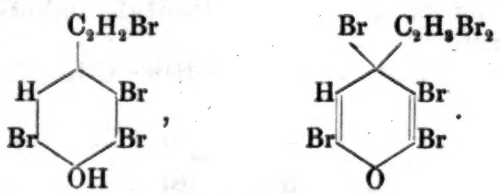


sie ist einerseits ein Ketobromid, andrerseits ein Phenol, wodurch ihr Verhalten etwas complicirt wird und Reactionen möglich sind, welche bei den einfacheren Verbindungen bis jetzt nicht beobachtet werden konnten.

Bei der Einwirkung von Wasser, von Methylalkohol oder schwachverdünnter Essigsäure erkennt man deutlich, dass das Bromid zunächst ein gefärbtes Produkt giebt, welches aber

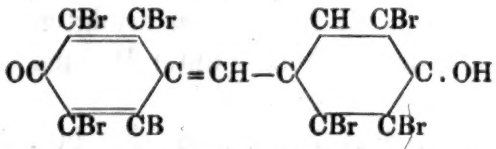
---

übergeht. Demnach enthält auch das Hexabromid und sein Reductionsprodukt nur 3 At. Brom im Kern:

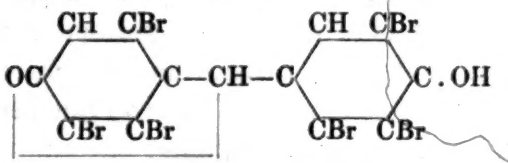


Diese Beobachtungen regen zu Untersuchungen ungesättigter Phenole an. Das p-Vinylphenol ist leider vorläufig nicht in ausreichendem Maasse zugänglich, auch nicht von der p-Oxyzimmtsäure aus, doch eignet sich diese Säure selbst, wie ich gefunden habe, zu derartigen Versuchen. Auch die Untersuchung des Isoeugenols wird, wie ich hoffe, weitere Aufklärungen bezüglich des Verhaltens der Phenole mit ungesättigter Seitenkette bringen. Th. Zincke.

rasch in das farblose Endprodukt übergeht. Dieses Zwischenprodukt lässt sich zur Abscheidung bringen, wenn man vorsichtig Wasser auf das in Aceton gelöste Ketobromid einwirken lässt. Man erhält ein intensiv rothes, krystallinisches Pulver, oder auch kleine rothe Nädelchen; in indifferenten Lösungsmitteln — Aceton, Benzol, Chloroform — ist die Verbindung nur wenig löslich, am leichtesten noch in Aceton; sie schmilzt bei 245°. Von dem Heptabromid unterscheidet sie sich durch einen Mindergehalt von 1 Mol. BrH, wir zweifeln nicht daran, dass in ihr das diesen entsprechende Methylenchinon, ein Benzylidenderivat, vorliegt, welchem wir die Formel:



geben. Die Frage, ob diese Verbindung nicht besser als Oxyd:



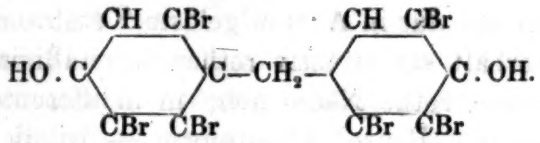
aufzufassen sei, glauben wir aus Gründen, welche später erwähnt werden sollen, verneinen zu dürfen.

Mit Alkalien und alkalischen Erden bildet das Benzylidenchinon Salze, jedenfalls in Folge des Vorhandenseins von Hydroxyl. Diese Salze sind dunkelviolett bis bräunlich gefärbt und im Wasser nur wenig löslich; Aceton dagegen löst die Alkalisalze mit prachtvoller tief blauer Farbe; beim Stehen wird die Lösung farblos, indem Aufnahme von Wasser eintritt.

Das Benzylidenchinon zeigt grosse Additionsfähigkeit; wird es mit Eisessig übergossen und etwas Bromwasserstoff zugesetzt, so löst es sich sofort auf, die farblose Lösung enthält das Heptabromid, aus welchem das Chinon durch Einwirkung von Wasser erhalten worden ist.

Diese Addition von Bromwasserstoff erfolgt so leicht, dass sie sich wahrscheinlich mit der berechneten Menge wird ausführen lassen. Auch Methylalkohol, Eisessig und ebenso Wasser werden von dem Chinon verhältnissmässig leicht aufgenommen, letzteres am besten, wenn man mit Aceton und etwas Wasser

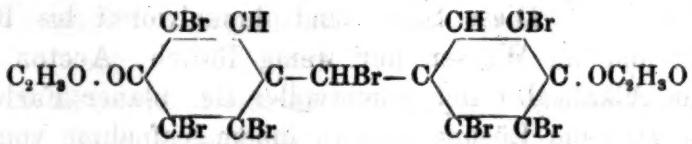
erwärmt. Bei der Reduction mit Jodwasserstoff geht das Chinon über in das Hexabromderivat:



Zu genau den gleichen Verbindungen, wie aus dem Chinon, gelangt man, wenn man das Heptabromid unter geeigneten Bedingungen mit Methylalkohol, Eisessig, Wasser oder Jodwasserstoff behandelt. Es kann also nicht zweifelhaft sein, dass Zincke das Richtige getroffen hat, als er gleich von vornherein annahm [1]), die Reactionen erfolgten bei den höheren Bromiden der alkylirten Phenole unter Bildung eines Zwischenproduktes, eines Methylenchinons.

Der Umstand, dass bei keinem der bisher untersuchten Bromide die Isolirung eines Methylenchinons gelungen ist, kann vorläufig nicht als Gegenbeweis geltend gemacht werden; aller Wahrscheinlichkeit nach sind die einfacheren Methylenchinone ungleich löslicher, wie das von uns beobachtete, und in Folge dessen auch reactionsfähiger.

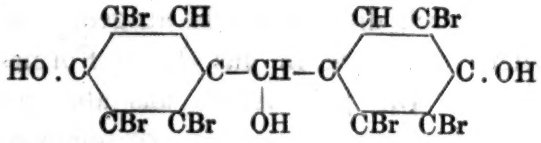
Mit Essigsäure-Anhydrid reagirt unser Heptabromid in derselben Weise wie die anderen Ketobromide; ohne dass Brom austritt, bildet sich eine Acetylverbindung, welcher wir die Formel:



geben. Die wichtige Frage, ob hierbei als Zwischenprodukt das Benzylidenchinon auftritt, haben wir noch nicht entscheiden können.

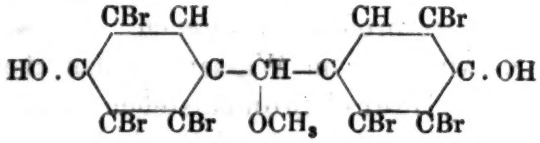
Unsere Untersuchungen haben aber noch andere interessante Ergebnisse geliefert. Die aus dem Benzylidenchinon resp. aus dem Heptabromid durch Einwirkung von Methylalkohol, Eisessig und Wasser entstehenden Verbindungen verhalten sich durchaus nicht so, dass sie alle als Derivate des Carbinols,

[1]) Ber. 28, 3126.



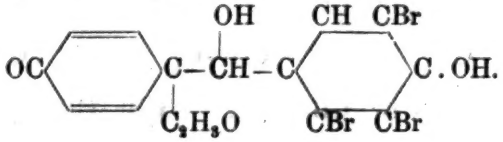
aufgefasst werden können.

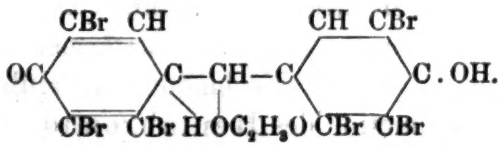
Das Methoxylderivat ist in kohlensaurem Alkali farblos und ohne Veränderung löslich, es giebt ein Diacetylderivat und wird jedenfalls der Formel:



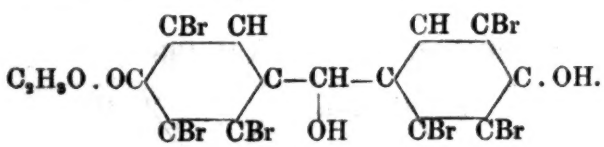
entsprechen.

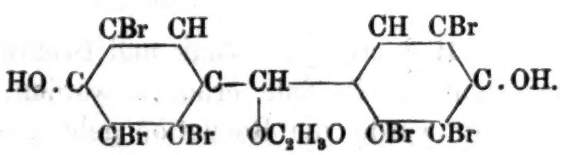
Die Acetylverbindung, mit Eisessig und Natriumacetat erhalten, löst sich dagegen nicht in Sodalösung, giebt vielmehr ein schwer lösliches, dunkelviolettes Natriumsalz, welches mit Säure zersetzt, das rothe Benzylidenchinon zurückliefert. Die Acetylverbindung steht also dem Chinon noch sehr nahe, die Einwirkung des Alkali genügt, um die angelagerte Essigsäure wieder abzuspalten und das Chinon zu regeneriren. Diesen Beziehungen tragen die folgenden Formeln Rechnung:

I. 

II. 

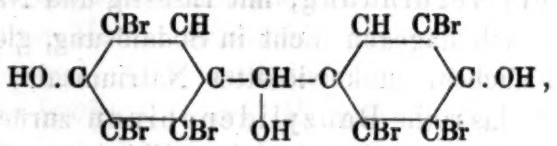
Beide Verbindungen sind noch Chinone, sie sollten leicht übergehen können in Derivate des oben formulirten Carbinols, also in:

III. 

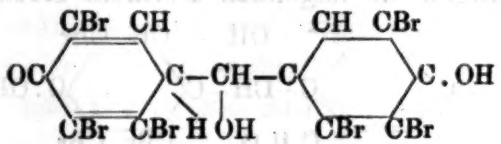
IV. 

Namentlich die durch die Formel II ausgedrückte Verbindung sollte sich leicht umlagern in das durch Formel IV wiedergegebene Derivat. Bis jetzt ist es uns aber noch nicht gelungen, diesen Uebergang zu erzielen, wir möchten aber daraus keineswegs den Schluss ziehen, dass der Acetylverbindung die Formel I zukomme, wir halten vielmehr die Formel II für die richtige. Mit Essigsäure-Anhydrid geht die Acetylverbindung über in ein Triacetylderivat, identisch mit dem aus dem alkalilöslichen Wasserprodukt erhaltenen.

Bei der Einwirkung von Wasser auf das Heptabromid oder auf das Benzylidenchinon entstehen zwei Verbindungen, die eine ist in Alkali löslich, sie giebt ein Triacetylderivat und stellt sicher das oben erwähnte Carbinol dar:

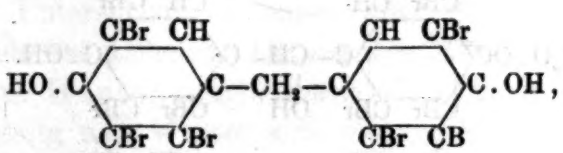


die zweite löst sich nicht in Soda, geht aber in ein violettes Natriumsalz über, welches mit Säuren wieder Benzylidenchinon giebt. Ihre Constitution dürfte durch die Formel:



auszudrücken sein, sie lässt sich leicht, z. B. durch Kochen mit Aceton und Wasser oder durch Erwärmen mit verdünnter Sodalösung, in die erstere Verbindung überführen.

Auch die Reduction des Heptabromids und des Benzylidenchinons scheint unter gewissen Bedingungen zu zwei verschiedenen Produkten zu führen. Die Anwendung von Jodwasserstoff hat allerdings bis jetzt immer das Hexabromphenolderivat:



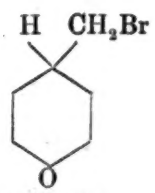
geliefert, bei der Reduction mit Zink und Bromwasserstoff ist dagegen wiederholt ein Produkt erhalten worden, welches mit Sodalösung violett wurde, die Reduction geht aber hier leicht

weiter, es wird Brom eliminirt und so ist es bis jetzt nicht möglich gewesen, ein sicheres Resultat zu erhalten.

Allem Anscheine nach bildet also das Benzylidenchinon bei Additionen zunächst Derivate, welche noch Chinone sind, die Addition erfolgt durch Lösung der doppelten Kohlenstoffbindung. Durch Umlagerung, welche bei den verschiedenen Derivaten verschieden leicht erfolgt, gehen diese chinonartigen Derivate dann in die isomeren Phenole über.

Weitgehende Schlüsse möchten wir aber vorläufig aus unsern Beobachtungen nicht ziehen, dazu sind sie zu unvollständig, wir weisen nur darauf hin, dass sie sich mit der Oxydformel für das Benzylidenchinon (vergl. oben) nicht in Einklang bringen lassen, ein Oxyd muss bei diesen Additionsvorgängen direct das zugehörige Phenolderivat liefern.

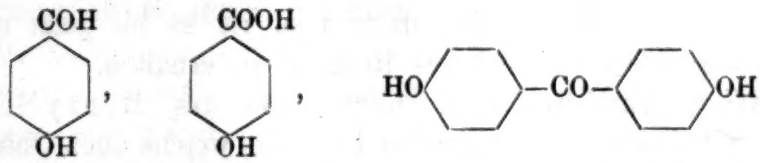
Die Additionsvorgänge sollen möglichst genau untersucht werden, hoffentlich gelingt es, auch das Methylalkoholderivat in der Chinonform zu fassen und umgekehrt das Essigsäurederivat in die Phenolform überzuführen. Kommt man mit Methylalkohol nicht zum Ziel, so leisten vielleicht die träger reagirenden Homologen gute Dienste und an Stelle von Essigsäure kann möglicherweise eine schwächere Säure zum Ziel führen. Ehe diese Versuche abgeschlossen sind, hat es keinen Zweck, auf theoretische Erörterungen einzugehen, wir unterlassen daher eine Besprechung der langen Auseinandersetzungen von Auwers[1]), möchten aber doch hervorheben, dass wir jetzt auch den Ausdruck



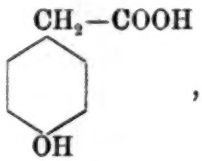
für das einfachste hierhergehörige Bromid mit in Betracht ziehen.[2]) Die Bildung eines Methylenchinons als Zwischenprodukt lässt diese Formel ebenso gut verstehen, wie die bisher von uns benutzte, sie erklärt auch die Thatsache, dass es nicht möglich ist, aus p-Oxybenzaldehyd, p-Oxybenzoësäure und Dioxybenzophenon:

[1]) Ann. Chem. **301**, 203.

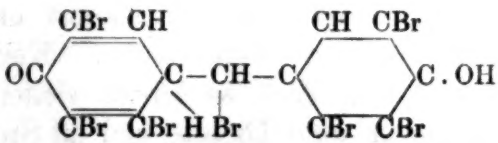
[2]) Auwers erwähnt diese Formel auch, verwirft sie aber.



zu Ketobromiden zu gelangen; hier fehlt ein Kohlenwasserstoffrest, welcher nöthig ist, wenn die Ketobromide so constituirt sind, wie es die obige Formel andeutet. Aus der p-Oxyphenylessigsäure



hoffen wir dagegen ein Ketobromid erhalten zu können, die COOH-Gruppe wird nicht hinderlich sein. Legt man diese neue Anschauung zu Grunde, so muss man dem Heptabromid die Formel:



geben, welche es nun wieder verständlich macht, dass der eine Phenolkern intact geblieben ist, die Gruppe — CHBr — wird nur schwer ein zweites Bromatom aufnehmen.

Ob solche Annahmen berechtigt sind, müssen die weiteren Versuche zeigen, zu denen auch andere Phenole der Diphenylmethanreihe benutzt werden sollen, z. B. Benzylphenol und Dioxydiphenylcarbinol:

$$C_6H_5-CH_2-C_6H_4OH,\ C_6H_4(OH)-CH(OH)-C_6H_4(OH),$$

ferner Phenole des Triphenylmethans, z. B.

$$C_6H_4(OH)-CH(C_6H_5)-C_6H_4(OH).$$

Auch das Aurin, welches schliesslich nichts anderes ist als ein Methylenchinon, giebt vielleicht einige Anhaltspunkte, jedenfalls ist es ein gutes Beispiel dafür, wie leicht bei einzelnen Derivaten Bildung derartiger Chinone eintritt.

Marburg, im November 1898.

Ueber die Oxydation der Ketone;

von

E. von Cochenhausen.

Bei einer Untersuchung von gereinigtem Wollfett (Lanolin, Alapurin, Adeps lanae), welche angestellt wurde, um die Abwesenheit anderer Fettarten zu constatiren, wurden bei Anwendung des von Herbig vereinfachten Verfahrens von Benedikt und Zsigmondy zum Nachweis von Glycerin[1]) stets kleine Mengen von Oxalsäure gefunden, welche aus dem bei der Verseifung der Fette entstandenen Glycerin durch Oxydation mit übermangansaurem Kalium in alkalischer Lösung entstanden sein mussten. Die Menge des aus der gefundenen Menge Oxalsäure berechneten Glycerins betrug etwa 0,2%, entsprechend etwa 2% Oelsäureglycerinester. Da bei den blinden Versuchen, welche mit allen zur Verwendung gekommenen Materialen angestellt wurden, keine Oxalsäure aufgefunden wurde, so lag zunächst die Vermuthung nahe, dass entweder dem Wollfett kleine Mengen eines Glycerides beigemischt waren, oder dass im Widerspruch mit der allgemeinen Annahme das Wollfett an und für sich kleine Mengen von Glyceriden enthält. Als jedoch bei der Wiederholung der Versuche mit reinen Wollfetten, welche von mir selbst aus Schweisswolle unter Verwendung von Aceton als Lösungsmittel dargestellt waren[2]) und glyceridfrei sein mussten, ein Quantum Oxalsäure gefunden wurde, welches mehr als 1% Glycerin oder 10% Oelsäureglycerinester entsprach, so entstand von selbst die Frage, ob das in dem Wollfett enthaltene Aceton, welches sich nur sehr schwer entfernen lässt, die Bildung der Oxalsäure veranlasst hatte. Die folgenden Versuche, welche mit mehrfach destillirtem Dimethylketon angestellt wurden, haben diese Frage nicht nur im bejahenden Sinne beantwortet, sondern auch den Beweis erbracht, dass die bekannte Regel über den Verlauf der Oxydation der Ketone, welche von Popoff

[1]) Benedikt-Ulzer, Die Analyse der Fette, 3. Aufl. 184.

[2]) Dingler's Polytechn. Journ. 1896, **299**, Heft 10 u. 11.

aufgestellt und von G. Wagner, Hercz u. a.[1]) theils bestätigt, theils erweitert oder abgeändert worden ist, nicht unter allen Bedingungen richtig ist.

Die Oxydation der Ketone ist meistens nur vermittelst chromsaurem Kalium und Schwefelsäure ausgeführt worden; Hercz hat jedoch darüber Versuche angestellt, ob durch Variation der Oxydationsmethoden bei demselben Keton verschiedene Oxydationsprodukte zu erzielen sind, und hat ausser anderen Oxydationsmitteln auch übermangansaures Kalium in alkalischer Lösung verwendet. Hercz fasst die Resultate seiner Versuche folgendermassen zusammen:

1. Die Popoff'sche Regel ist, solange es sich um die Oxydation von Ketonen normaler Säuren handelt, in der Weise zutreffend, dass das kohlenstoffärmere Radical mit der CO-Gruppe verbunden bleibt und durch Anlagerung einer OH-Gruppe die eine Fettsäure bildet, indess aus den kohlenstoffreicheren Radicale des Ketons die zweite Fettsäure hervorgeht.

2. Bei der Bildung dieser primären Oxydationsprodukte bleibt indessen der Process niemals stehen, gleichgiltig, welches Oxydationsmittel verwendet wird und in welchem Atomverhältniss der Sauerstoff zur Wirkung gelangt. In allen Fällen tritt eine weitergehende Oxydation der primären Produkte ein und von den der Popoff'schen Regel gemäss zu erwartenden Säuren angefangen bilden sich wahrscheinlich sämmtliche niedrigeren Fettsäuren, sowie das Endprodukt der Oxydation organischer Körper überhaupt, Kohlensäure.

Es sei noch erwähnt, dass auch nach G. Wagner[2]) der Verlauf der Oxydation von der Natur des Oxydationsmittels nicht abhängig zu sein scheint.

In den angeführten Arbeiten ist nur in einzelnen Fällen die Menge des in Anwendung gekommenen Oxydationsmittels ersichtlich. Aus den vorhandenen Angaben geht jedoch hervor, dass meistens viel weniger, selten die genügende und nur ausnahmsweise mehr Oxydationsmittel angewendet worden ist, als zur Umwandlung der verwendeten Mengen Keton in die

---

[1]) Ann. Chem. **161**, 285 u. **186**, 257; Ber. 15, 1194, **17**, Ref. 314, **18**, Ref. 178, **18**, 2266, **25**, Ref. 121; dies. Journ. [2] **44**, 308.

[2]) Ber. **25**, Ref. 121.

nach der Popoff'schen Regel zu erwartenden Säuren erforderlich war. Da bis jetzt von mir nur das Dimethylketon der Einwirkung von übermangansaurem Kalium in alkalischer Lösung unterworfen worden ist, so kann nur die Arbeit von Hercz, welcher ausser dieser Verbindung auch noch das Methylpropylketon, das Butyron, das Capron und das Palmiton in gleicher Weise oxydirt hat, berücksichtigt werden.

Hercz verwendete bei den ersten drei Verbindungen nur so viel des Oxydationsmittels, dass auf 1 Mol. des Ketons 2 At. Sauerstoff zur Wirkung gelangte. Als Oxydationsmittel dienten saures chromsaures Kalium und Schwefelsäure in 8procent. Lösung, Chromsäure, übermangansaures Kalium in neutraler, saurer und alkalischer Lösung, und Silberoxyd und Brom. Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass gewogene Mengen des Ketons mit der entsprechenden Menge des Oxydationsmittels und abgewogenen Mengen Wasser in Glasröhren eingeschlossen und erwärmt wurden. Bei der Oxydation von Dimethylketon mit übermangansaurem Kalium in alkalischer Lösung wurde 36 Stunden lang im Wasserbade erwärmt; durch Destillation des Röhreninhaltes mit Schwefelsäure wurden die entstandenen flüchtigen Fettsäuren in Freiheit gesetzt; dieselben wurden in die Silbersalze verwandelt und ihre Natur durch Analyse der successive auskrystallisirenden Silbersalzfractionen festgestellt. Die Prüfung des Destillationsrückstandes auf nichtflüchtige Säuren ergab ein negatives Resultat.[1]) Dimethylketon gab mit allen angegebenen Oxydationsmitteln nur Essigsäure und Kohlensäure, und es blieb bei Verwendung von übermangansaurem Kalium in alkalischer Lösung kein Aceton unverändert, sobald mehr als 2 At. Sauerstoff zur Wirkung kamen; es konnte, ebenso wie bei Anwendung von Silberoxyd und Brom, unter den flüchtigen Fettsäuren Ameisensäure, jedoch nur in Spuren, nachgewiesen werden. Für jeden Versuch wurde 1 Grm. Keton verwendet.

Diese Angaben von Hercz sind zunächst nicht in Einklang zu bringen mit den Reactionsgleichungen. Damit Dimethylketon in Essigsäure und Kohlensäure übergehen kann,

$$CH_3—CO—CH_3 + O_4 = CH_3COOH + CO_2 + H_2O,$$

[1]) Ann. Chem. 186, 258.

sind für 1 Mol. Keton 4 At. Sauerstoff nöthig; wenn Essigsäure und Ameisensäure entsteht,

$$CH_3-CO-CH_3+O_3=CH_3COOH+HCOOH,$$

sind für 1 Mol. Keton mindestens 3 At. Sauerstoff erforderlich, während Hercz 2 At. anwendete und schon bei mehr als 2 At. kein unverändertes Keton fand.

Bei der von mir mit mehrfach destillirtem Dimethylketon (Siedep. 56°) angestellten Versuchen wurden grössere Mengen Oxydationsmittel angewendet, als bei den Hercz'schen Versuchen. Gleich bei dem ersten Versuch, bei welchem, ebenso wie bei der Oxydation des Glycerins zu Oxalsäure nach Benedikt und Zsigmondy, die 1,5fache Menge des zur vollständigen Oxydation erforderlichen übermangansauren Kaliums verwendet wurde, konnten grosse Mengen von Oxalsäure in dem Reactionsprodukte nachgewiesen werden. Hierauf wurden genau gewogene Mengen Aceton mit zunehmenden Mengen übermangansauren Kaliums oxydirt und die entstandene Oxalsäure quantitativ bestimmt. Die Versuche wurden bei zunehmenden Mengen von übermangansaurem Kalium unter denselben Bedingungen ausgeführt, unter welchen die Oxydation des Glycerins zu Oxalsäure quantitativ verläuft. Eine Lösung von 10 Grm. Kalihydrat in Wasser wurde mit der erforderlichen Menge einer 5procent. Lösung von übermangansaurem Kalium vermischt und hierzu 20 Ccm. einer Lösung von 12,5 Grm. Aceton in 1000 Ccm. Wasser, entsprechend 0,25 Grm. Aceton, und so viel Wasser hinzugefügt, dass das Volumen der Mischung 200 Ccm. betrug. Die dunkelrothe Lösung wurde nach dem Zusetzen des Acetons augenblicklich dunkelgrün, und es schied sich Mangansuperoxyd ab. Nach 3 Stunden wurde noch $^1/_4$ Stunde lang am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde das nichtverbrauchte übermangansaure Kalium durch Hinzufügen kleiner Mengen von gepulvertem Natriumsuperoxyd zu Mangansuperoxyd reducirt, bis die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit farblos geworden war. Hierauf wurde der Kolbeninhalt mit Wasser auf 1 Lit. aufgefüllt, gut gemischt und durch ein trocknes Filter in eine trockne Flasche filtrirt. 200 Ccm. des klaren Filtrates wurden $^1/_2$ Stunde lang gekocht, um alles Natriumsuperoxyd zu zerstören, auf 60° abgekühlt, mit Schwefelsäure

versetzt, wobei Kohlensäure entwickelt wurde, und mit $^1/_{10}$-norm. Chamäleonlösung titrirt. Das überschüssig angewendete Natriumsuperoxyd ist nach $^1/_2$stündigen Kochen vollständig zerstört; denn Wasser, in welches 10 Grm. Natriumsuperoxyd eingetragen war, wurde nach $^1/_2$stündigem Kochen, nachdem durch Schwefelsäure angesäuert war, durch einen Tropfen einer $^1/_{10}$-norm. Chamäleonlösung roth gefärbt. Es wurden ferner 200 Ccm. des klaren Filtrates $^1/_2$ Stunde lang gekocht, mit Essigsäure angesäuert und mit einer Lösung von essigsaurem Calcium versetzt; der Niederschlag von oxalsaurem Calcium wurde abfiltrirt, mit heissem Wasser ausgewaschen, in Schwefelsäure gelöst und mit $^1/_{10}$-norm. Chamäleonlösung titrirt. Dabei wurde dieselbe Menge von Chamäleonlösung verbraucht, als wenn die Lösung direct nach Zusatz von Schwefelsäure titrirt wurde. Bei einigen Versuchen liess ich die alkalische Lösung von übermangansaurem Kalium nur bei gewöhnlicher Temperatur 3 Stunden lang einwirken und reducirte das überschüssige übermangansaure Kalium sofort mit Natriumsuperoxyd, ohne vorher $^1/_4$ Stunde lang zu kochen. Die Resultate dieser Versuche sind folgende:

Angewandte Menge Aceton	Auf 1 Mol. Aceton wurden verwendet Atome Sauerstoff	Gefundene Mengen Oxalsäure $\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix} \cdot 2H_2O$		
		3 Stunden lang kalt	3 Stund. lang kalt u. $^1/_4$ Stunde lang gekocht	
0,2506 Grm.	2,5	—	0,1531 Grm.	Lösung nach 3 Stnd. farblos
0,2530 „	5,4	0,3498 Grm.	0,3527 „	„ „ 3 „ dunkelgrün
0,2530 „	7,0	0,4313 „	0,4487 „	„ „ 3 „ „
0,2530 „	10,4	0,4695 „	0,4778 „	„ „ 3 „ dunkelviolett
0,2506 „	20,0	—	0,4649 „	„ „ 3 „ dunkelroth

Diese Resultate beweisen, dass bei der Einwirkung von übermangansaurem Kalium auf Aceton in alkalischer Lösung unter den angegebenen Bedingungen bereits ohne Erwärmen und selbst bei ungenügender Menge des Oxydationsmittels Oxalsäure als Hauptprodukt entsteht.

Unter der Voraussetzung, dass bei einem Ueberschuss des Oxydationsmittels nur Oxalsäure und Kohlensäure, bei An-

wendung von wenig übermangansaurem Kalium jedoch ausser Oxalsäure und Kohlensäure auch Essigsäure entsteht, verlaufen die Processe nach den Gleichungen:

$$3\,CH_3-CO-CH_3+21\,O=3\,\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}\,.\,2H_2O+3\,CO_2 \quad (I).$$

1 Mol. Aceton braucht 7 At. Sauerstoff.

$$3\,CH_3-CO-CH_3+14\,O=2\,\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}\,.\,2\,H_2O+2\,CH_3COOH+CO_2 \quad (II).$$

1 Mol. Aceton braucht 4,67 At. Sauerstoff.

Die folgende Zusammenstellung zeigt die Mengen Oxalsäure, welche bei der jedesmal angewendeten Menge Oxydationsmittel entstehen konnten, wenn der Process nach diesen beiden Gleichungen verlaufen ist, und diejenigen Mengen Oxalsäure, welche wirklich entstanden sind, ausgedrückt in Procenten derjenigen Mengen, welche nach diesen beiden Gleichungen entstehen mussten.

Angewendete Menge Aceton	Auf 1 Mol. Aceton wurden verwendet Atome Sauerstoff	Es mussten Oxalsäure $\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}\cdot 2H_2O$ entstehen		Es sind Oxalsäure $\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}\cdot 2H_2O$ entstanden	Es entstanden Procente der Menge $\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}\cdot 2H_2O$, welche entstehen musste	
		nach Process I	nach Process II		nach Process I	nach Process II
0,2506 Grm.	2,5	0,1944 Grm.	0,1944 Grm.	0,1531 Grm.	78,76 %	78,76 %
0,2530 „	5,4	0,4201 „	0,3665 „	0,3527 „	84,00 „	96,25 „
0,2530 „	7,0	0,5497 „	0,3665 „	0,4487 „	81,63 „	122,44 „
0,2530 „	10,4	0,5497 „	0,3665 „	0,4778 „	86 93 „	130,39 „
0,2506 „	20,0	0,5444 „	0,3630 „	0,4649 „	85,39 „	128,09 „

Aus diesen Zahlen geht hervor, dass die Oxydation des Dimethylketons durch übermangansaures Kalium in alkalischer Lösung bei Anwendung der genügenden Menge des Oxydationsmittels hauptsächlich nach der I. Gleichung verläuft, und dass nur bei ganz ungenügender Menge des übermangansauren Kaliums, wie es bei den Versuchen von Hercz der Fall war, auch Essigsäure und Ameisensäure entstehen können. Dieses Resultat, besonders aber die Thatsache, dass aus Dimethylketon, selbst bei Anwendung ungenügender Menge von über-

mangansaurem Kalium (2,5 At.), grosse Mengen von Oxalsäure (78% der überhaupt möglichen Menge) entstanden sind, stehen im Widerspruch zu den von Hercz gefundenen Resultaten, welcher noch ganz besonders hervorhebt, dass die Prüfung des Destillationsrückstandes auf nichtflüchtige Säuren ein negatives Resultat ergab. Da Oxalsäure mit Alkali und auch mit einer alkalischen Lösung von übermangansaurem Kalium, welches letztere bei den Hercz'schen Versuchen überdies vollständig verbraucht sein musste, ohne Zersetzung erhitzt werden kann, so liegt die Vermuthung nahe, dass die auch bei den Hercz'schen Versuchen entstandene Oxalsäure bei der Destillation mit Schwefelsäure in Kohlenoxyd und Kohlensäure zerfallen und deshalb nicht aufgefunden worden ist.

Da Aceton bei der Herstellung des Lanolin, Adeps lanae, Lanapurin genannten gereinigten Wollfettes angewendet wird[1]) und sich aus dem Wollfett schwer entfernen lässt, und da Mischungen von gereinigtem Wollfett und Glyceriden im Handel vorkommen, so ist zum Nachweis von Glyceriden in Fettgemischen das Verfahren von Benedikt und Zsigmondy unbrauchbar, wenn das Fett Aceton enthält.

Ob die homologen Ketone und die Ketonverbindungen sich bei der Oxydation mit übermangansaurem Kalium in alkalischer Lösung ähnlich verhalten wie das Dimethylketon, so dass sich Regeln über das Verhalten der Ketone bei dieser Art der Oxydation aufstellen lassen, kann nur durch Fortsetzung der Versuche mit anderen Ketonen entschieden werden. Da mir jedoch in Folge meiner Berufsthätigkeit hierzu die Zeit fehlt, so habe ich das Anerbieten des Herrn Professor v. Meyer, die Ausführung dieser Versuche in dem Laboratorium der Technischen Hochschule in Dresden zu veranlassen, mit Dank angenommen.

Chemnitz, Laborat. der Technischen Staatslehranstalten.

[1]) D.R.P. Nr. 38444, Zusatz zu D.R.P. Nr. 22516.

Ueber Dimethyl-1,1-trimethylen;

von

G. Gustavson und Frl. O. Popper.

Dimethyl-1,1-trimethylen entsteht aus Pentaglycolbromid bei der Behandlung desselben mit Zinkstaub und Alkohol von 75%:

$$(CH_3)_2C\begin{matrix}CH_2Br\\CH_2Br\end{matrix} + Zn = (CH_3)_2C\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix} + ZnBr_2.$$

Pentaglycol haben wir nach den Angaben von M. Apel und B. Tollens[1]) dargestellt und durch Erhitzen desselben in Einschmelzröhren mit Phosphortribromid in das Bromid $(CH_3)_2C(CH_2Br)_2$ verwandelt. Man nimmt auf 6 Mol. des Glycols etwas mehr als 5 Mol. von Phosphortribromid.[2]) Die Reaction beginnt schon bei gewöhnlicher Temperatur; um sie zu Ende zu führen, erhitzt man die Einschmelzröhren anfangs im Wasserbade und dann bei 140°—150° während 20 Stunden. Das mit Wasser behandelte und dann getrocknete Bromid siedet unter Atmosphärendruck bei 185°—190°. Die Ausbeute betrug von 56 Grm. Pentaglycol und 122 Grm. PBr_3 82,5 Grm. Bromid.

Die Analyse einer mittleren Fraction ergab für 0,1665 Grm. 0,2703 Grm. AgBr, d. h. 69,08% Br, statt 69,56%.

Zur Gewinnung von Kohlenwasserstoff benutzten wir die Behandlung des Bromids mit Zinkstaub und Alkohol von 75%. Die Reaction beginnt bei 80° und vollzieht sich sehr ruhig. Wegen Flüchtigkeit des Kohlenwasserstoffs sorgt man für gute Abkühlung der Vorlage.

Der Kohlenwasserstoff siedet bei +21° und besitzt einen schwachen Naphtageruch. Sein spec. Gew. bei $\frac{20°}{4°}$ = 0,6604. Die Analyse stimmte auf die Formel C_5H_{10}.

0,1528 Grm. gaben 0,4818 Grm. CO_2 und 0,1967 Grm. H_2O.

	Berechnet für C_5H_{10}:	Gefunden:
C	85,71	85,99 %
H	14,29	14,30 „

[1]) Ann. Chem. **289**, 36.

[2]) Thorpe u. Tutton, Proc. of the Chem. Soc. **1891**, S. 156.

Der Kohlenwasserstoff verbindet sich mit Brom sehr energisch. Jeder Tropfen Brom zischt und entfärbt sich sogleich in Berührung mit dem sorgfältig abgekühlten Kohlenwasserstoff. Alles erinnert an die Vereinigung von Brom mit Kohlenwasserstoffen der Aethylenreihe, und deshalb glaubten wir anfangs Isopropyläthylen (21°) vor uns zu haben. Jedoch haben andere Eigenschaften des Kohlenwasserstoffs diese Voraussetzung nicht bestätigt.

Die Untersuchung des Kohlenwasserstoffs auf sein Lichtbrechungsvermögen ergab für das Na-Licht folgende Resultate:

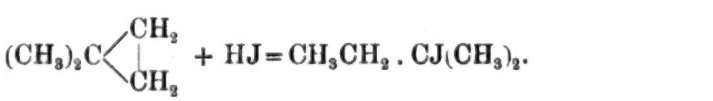
Bei 20° 59° 30′, d. h. $n = 1{,}3659$ . . $\mathfrak{M} = 23{,}73$.
Berechnet nach Traube für C_5H_{10} . $\mathfrak{M} = 23{,}45$.

Der Kohlenwasserstoff enthält also keine doppelte Bindung.

Im Einklang mit diesem Resultate steht die Beobachtung, dass 1procent. Permanganatlösung beim Schütteln mit überschüssigem Kohlenwasserstoff ihre Färbung behält. Freilich erscheint nach einer Viertelstunde die Färbung schon etwas dunkler, verschwindet aber sogar nach 24 Stunden noch nicht.

Für die Beurtheilung der Constitution des Kohlenwasserstoffs sind folgende Angaben von Wichtigkeit:

1. Beim Schütteln des Kohlenwasserstoffs mit rauchender Jodwasserstoffsäure entsteht unter Erwärmung das Jodür, welches durch seinen Siedepunkt (125°—126°) und Jodgehalt (0,1124 Grm. gaben 0,1326 Grm. AgJ, d. h. 63,75% J) als Dimethyläthylcarbinjodid sich erwies:



$$(CH_3)_2C\begin{cases}CH_2\\|\\CH_2\end{cases} + HJ = CH_3CH_2 . CJ(CH_3)_2.$$

2. Wenn man versucht aus der Verbindung des Kohlenwasserstoffs mit Brom, $C_5H_{10}Br_2$, wieder den Kohlenwasserstoff vermittelst Zinkstaub und Alkohol zu gewinnen, so bekommt man nicht den ursprünglichen Kohlenwasserstoff vom Siedepunkt 21°, sondern einen anderen, welcher bei 36° siedet; der Letztere erwies sich als Trimethyläthylen; denn mit Jodwasserstoffsäure behandelt, gab derselbe das Jodür vom Siedep. 125° bis 126°. Um diese Thatsache zu interpretiren, muss man annehmen, dass bei der Einwirkung von Brom auf den Kohlenwasserstoff sich das Bromid von der folgenden Constitution bildet

$$(CH_3)_2C\begin{cases}CH_2\\CH_2\end{cases} + Br_2 = (CH_3)_2CBr \cdot CH_2 \cdot CH_2Br.$$

Nun ist bekannt, dass das Bromid von obiger Constitution mit Zinkstaub und Alkohol behandelt Trimethyläthylen erzeugt.[1])

3. Beim Schütteln des Kohlenwasserstoffs mit Schwefelsäure (2 Vol. H_2SO_4, 1 Vol. H_2O) bei 0° entsteht in etwa 10 Minuten eine vollständige Lösung. Diese Eigenschaft kann man auch als Unterscheidungsmerkmal des Kohlenwasserstoff vom Isopropyläthylen anführen, weil das Letztere sich in verdünnter Schwefelsäure nicht löst.

Aus den angeführten Angaben lässt sich für den Kohlenwasserstoff die Constitutionsformel $(CH_3)_2C\begin{cases}CH_2\\CH_2\end{cases}$ folgern. Der Kohlenwasserstoff entspricht also der Säure $(COOH)_2C\begin{cases}CH_2\\CH_2\end{cases}$, welche auch leicht mit Brom und Bromwasserstoff sich verbindet. Diese Zusammenstellung scheint darauf hinzudeuten, dass die mehr oder weniger leichte Ringsprengung der Trimethylenderivate mehr von der Art der Vertheilung der organischen Radicale in dem Molekül, als von deren Natur abhängt. Man kann auf Grund der Eigenschaften der Säure $CH_2\begin{cases}CH(COOH)\\CH(COOH)\end{cases}$ vermuthen, dass das Dimethyl-1,2-trimethylen viel beständiger gegen Brom und Bromwasserstoff sich erweisen wird als das Dimethyl-1,1-trimethylen.

Von erheblichem Interesse erscheint die Beobachtung von Ad. v. Baeyer und Wl. Ipatiew, dass auf die Caronsäuren $(CH_3)_2C\begin{cases}CH(COOH)\\CH(COOH)\end{cases}$ weder Brom noch verdünnte Schwefelsäure einwirkt, obgleich diese Säuren die Abkömmlinge von dem sehr reactionsfähigen Dimethyl-1,1-trimethylen sind; die Säuren enthalten aber die Carboxyle zwischen zwei Atomen Kohlenstoff vertheilt, und deshalb entsteht wahrscheinlich eine Art der Compensation der Eigenschaften des Dimethyl-1,1-trime-

[1]) W. Ipatiew, Journ. der russ.-chem. Ges. **30**, 292. — Centr. 1890, **2**, 472.

thylenringes.[1]) Allerdings erscheint Dimethyl-1,1-trimethylen als erster cyclischer Kohlenwasserstoff, bei welchem die Ringsprengung unter dem Einflusse von Brom ebenso rasch und energisch sich vollzieht, wie die Addition von Brom zu den Kohlenwasserstoffen mit Aethylenbindungen. Man kann also die bekannte Erscheinung von Zischen und plötzlichem Entärben von Brom beim Eintropfen desselben in gewisse Kohlenwasserstoffe nicht ohne Weiteres durch Vorhandensein der mehrfachen Bindungen in denselben erklären.

St. Petersburg, Laboratorium der Frauenhochschule.

Ueber das polymere Carbodiphenylimid Weith's[2]);

von

C. Schall.

Schon Weith[3]) beobachtete, allerdings unter Zuhülfenahme alkoholischer Salzsäure und bei 100°, eine Reaction von Carbodiphenylimid auf Sulfocarbanilid. Indessen kann dieselbe, auch bei Entschweflung in siedendem Benzol, zu geringerer oder stärkerer Bildung von Triphenylguanidin, bezw. Pentaphenylbiguanid[4]) führen. Bei reichlicher Menge der letzteren treten sie auch im Carbodiphenylimiddestillat auf (Nachweis s. u.), anscheinend auf Grund langsamer Dissociation während der Fractionirung. Zur möglichsten Reinigung wurde alsdann das halbfest gewordene Fractionirte mit viel kaltem, trocknem Ligroin (Siedep. 40°—60°) geschüttelt, vom Ungelösten, Pulvrigen abfiltrirt, destillirt, und das gewonnene ölige Diimid zum 2., nöthigenfalls zum 3. Male der Operation unterworfen. Das so bereitete, monatelang zum Theil in der Kälte stehende Endprodukt erstarrte endlich partiell, schliesslich fast völlig mikrokrystallinisch. Ich betrachte das Festgewordene einstweilen als identisch mit dem Weith'schen polymeren Carbodiphenyl-

[1]) Jedenfalls aber konnte E. Buchner die cis-Trimethylen-1,2-dicarbonsäure mit Salzsäure auf 180° erhitzen, ohne dass eine Veränderung eintrat, während cis-Caronsäure schon bei 100° gesprengt wird. v. Baeyer und Wl. Ipatiew, Ber. 29, 2796.

[2]) Die in dies. Journ. [2] 55, 416 (1897) angekündigte Publication hat sich verzögert. — Die Ursache ergiebt sich aus dem Nachfolgenden.

[3]) Ber. 9, 810.

[4]) Dies. Journ. [2] a. a. O.

imid[1]), welches ich vor längerer Zeit, gemeinschaftlich mit Paschkowetzky[2]), offenbar wegen zu kurzen Stehenlassens nicht erlangen konnte (da es sonst übereinstimmend mit Weith auch aus nicht zu viel Guanidin und Biguanid haltendem Carbodiphenylimid erhältlich ist). — Wenigstens zeigt der so hergestellte Körper die von Weith angegebene charakteristische Schwerlöslichkeit in all den angewandten indifferenten Lösungsmittel und liess sich auch nur durch mehrmaliges Auskochen mit kleinen Alkohol- und Benzolmengen reinigen. Ich fand bis jetzt kein geeignetes Solvens, um die Polymerie in Lösung feststellen zu können. Den angegebenen Schmelzp. 168°—170° beobachtete ich an 2 Präparaten verschiedener Darstellung etwas niedriger und sehr unscharf. Genügende Erhitzung führt zur Rückverwandlung in öliges α-Carbodiphenylimid. Ich überzeugte mich, wie folgt, dass höchstens noch Spuren von Guanidin oder Biguanid beigemengt sein konnten.[3]) Denn letzteres spaltet sich in siedendem Toluol, unter den gleich zu nennenden Bedingungen in α-Carbodiphenylimid und Triphenylguanidin (mit Salzsäure Carbanilid und salzsaures Guanidin liefernd). — Es wurden demgemäss ca. 0,2 Grm. stark erhitztes und dadurch in etwa 12 Grm. reinstem Toluol löslich gewordenes Weith'sches Diimid, nach einstündigem Sieden in demselben, bei 100° mit 1—2 Ccm. wässriger Salzsäure versetzt. Das nach 5 Minuten währendem Weiterkochen abgeschiedene Carbanilid gab, nach der Toluolverdunstung auf dem Wasserbad an lauwarmes Wasser so gut wie nichts durch Ammon Fällbares, d. h. kein salzsaures Triphenylguanidin mehr ab.

Ueber substituirte Phenylhydrazoncarbodiphenylamine (Anilguanidine).

Die leicht erfolgende Bildung des Pentaphenylbiguanids steht im Einklang mit der, schon vor längerer Zeit, gemeinschaftlich mit K. Bühler, festgestellten Einwirkung, selbst bisubstituirter Phenylhydrazine, auf Carbodiphenylimid. Gleiche Moleküle vereinigen sich bei halbstündigem Zusammenschmelzen, wenn die Temperatur allmählich auf 160°—200° gesteigert wird, z. B. $C_6H_5NH.NHR + C{\equiv}(NC_6H_5)_2 = C_{19}H_{17}N_4R$. —

[1]) Ber. 7, 10. [2]) A. a. O. 25, 2881, Anmerk.
[3]) Durch Analyse nicht nachweisbar.

Monacetylirtes Phenylhydrazoncarbodiphenylamin, $C_{21}H_{20}N_4O$. Mittelst symmetrischen Monacetylphenylhydrazins. — Wohl jedenfalls $C_6H_5NH.N(C_2H_3O).C(NHC_6H_5)(NC_6H_5)$. Denn bei einstündigem Erhitzen (im Rohr auf 150°) gelang die Herausnahme der Acetylgruppe mit alkoholischem Kali und lieferte durch Luftoxydation anscheinend die stark verschmierte Azobase von Marckwald und Wolff $C_6H_5N=N.C(NHC_6H_5)(NC_6H_5)$.[1]) Die mit 3—5 Vol. Alkohol aufgenommene Schmelze setzte, gekühlt (nach 24 Stunden), scharf abzusaugende Krystalle ab, vom Schmelzp. 157° (aus wenig Alkohol).

	Berechnet:	Gefunden:
C	73,26	73,56 %
H	5,81	5,54 „
N	16,28	16,89 „.

Ein Tribromderivat, $C_{21}H_{17}Br_3N_4O$, entsteht durch 5—10 Minuten dauernde Einwirkung stark überschüssigen Broms auf erhitzte, gesättigte Eisessiglösung der Acetylbase, Auskochen des nach Abkühlung und Verdünnung mit Wasser Abgeschiedenen mit Alkohol und Umkrystallisation aus siedendem Eisessig. Schmolz beim 227° unter starker Rothfärbung, noch vor dem Flüssigwerden, und gab:

	Berechnet:	Gefunden:
C	43,37	42,97 %
H	2,93	3,46 „
N	9,63	9,19 „
O	2,76	—
Br	41,31	—.

Monobenzoylirtes Phenylhydrazoncarbodiphenylamin, $C_{26}H_{22}N_4O$ (aus symmetrischem Monobenzoylphenylhydrazin), wohl $C_6H_5NH.N(C_7H_5O).C(NHC_6H_5)(NC_6H_5)$. Zur Schmelze giebt man 2—3 Vol. Alkohol und stellt in Eiswasser. — Die ausgeschiedenen gelben, auf Thon getrockneten Kryställchen scheiden bei Lösung in nicht zu wenig Alkohol und langsamer Abkühlung zuerst weisse Krystalle aus, dann gelbe, wenn die Menge der ersteren überwiegt. — Man saugt im

[1]) Ber. 25, 3116. — Bei einer homologen, später zu beschreibenden Verbindung aus dem acetylirten Hydrazin und Carbodi-p-tolylimid, $C_6H_5NH.N(C_2H_3O).C(NHC_7H_7)(NC_7H_7)$, entsteht in der That so die homologe Azobase $C_6H_5N=N.C(NHC_7H_7)(NC_7H_7)$.

richtigen Moment ab, wäscht mit ein paar Tropfen Alkohol und krystallisirt daraus um. Schmelzp. 110°—111° der weissen Krystalle.

	Berechnet:	Gefunden:
C	76,84	76,23 %
H	5,42	5,31 „ .

Gelbe Körper entstehen gleichfalls beim Zusammenschmelzen von Widman'schem α-Acetyl-β-Benzoylphenylhydrazin, sowie α-Benzoylphenylhydrazin mit Carbodiphenylimid.

Zürich, Universitätslaboratorium.

Zur Kenntniss der Aldazine der Fettreihe und der Umlagerungen derselben;

von

Ad. Franke.

In dem mir soeben zugekommenen Hefte des Journ. für prakt. Chemie finde ich eine Mittheilung von Curtius und Zinkeisen: „Die Umlagerung von Ketazinen und Aldazinen der Fettreihe in Pyrazolinderivate", welche mich veranlasst, hier einer Arbeit Erwähnung zu thun, die ich im October l. J. der kais. Akademie der Wissenschaften in Wien überreicht habe.

In der Absicht, ein Pyrazolinderivat zu erhalten, liess ich auf das Isobutyraldol[1]) Hydrazinhydrat einwirken, erhielt aber statt dessen das Aldazin des Isobutyraldehydes. Da damals noch kein Aldazin der Fettreihe bekannt war, habe ich dasselbe näher untersucht. Meine Beobachtungen decken sich zum allergrössten Theile mit den jetzt publicirten von Curtius und Zinkeisen. Ich möchte nur hervorheben, dass das Isobutyraldazin ein schön krystallisirtes Chlorhydrat giebt, welches beim Behandeln mit Kalilauge nicht mehr das Aldazin regenerirt, sondern einen neuen, isomeren Körper von intensiveren Camphergeruch liefert, der seine Entstehung voraussichtlich einer Umlagerung unter Ringschliessung verdankt. Augenblicklich bin ich damit beschäftigt, diese interessante Umlagerung näher zu studiren und hoffe durch das bis jetzt Mitgetheilte — bezüglich des Näheren sei auf meine in den Monatsheften für Chemie erschienene, ausführliche Publication verwiesen — mir das Recht der Weiterarbeit erworben zu haben.

Wien, Universitätslaboratorium des Hofr. Lieben.

[1]) Franke, Monatsh. f. Chem. 17, 643 f. u. 672 f.

Beitrag zur Kenntniss der Flechten und ihrer charakteristischen Bestandtheile;

von

O. Hesse.

Dritte Mittheilung.

In einer früheren Mittheilung über Flechtenstoffe sagt Zopf[1]) anlässlich angeblicher falscher Flechtenbestimmungen: „Diese Irrthümer, die gelegentlich auch in die chemischen und botanischen Handbücher übergegangen sind, rechtfertigen den Wunsch, dass bei künftigen Untersuchungen auf richtige Flechtenbestimmungen ein grösserer Werth gelegt werden möge, zumal es schwierig ist, die durch falsche Namensangaben entstehende Confusion aus der Litteratur wieder herauszubringen.“ Diesem Wunsche pflichte ich vollkommen bei und möchte ihn noch dahin erweitert wissen, dass die Flechten auch richtig chemisch untersucht werden möchten. Aus letzterem Grunde habe ich in meine dritte Mittheilung ausser den früher bezeichneten Flechten[2]) noch Einige aufgenommen, die eine Neuuntersuchung derselben wünschenswerth erscheinen liessen. Ausserdem habe ich jene Anzahl noch dadurch vermehrt, als ich gelegentlich die eine oder andere Art in grösserer Menge sammeln konnte.

Bei der Anordnung des fraglichen Materials werde ich im Folgenden wie früher dem Werke von Sydow über Flechten folgen, obgleich dasselbe im Allgemeinen nicht ganz den Beifall der Lichenologen hat.

Thamnolia vermicularis (Sw.).

Diese alpine Flechte wurde schon von Zopf[3]) untersucht, welcher darin eine neue Säure, von ihm Thamnolsäure genannt, fand, die sich ganz besonders durch ihre Gelbfärbung mit Alkalien auszeichnet. Zopf stellte diese Säure durch

[1]) Ann. Chem. **295**, 300.
[2]) Dies. Journ. [2] **57**, 232.
[3]) Centr. **2**, 54. 1893.

Ausziehen der Flechte mit sehr verdünnter Natronlauge und Fällen mit Salzsäure dar, welche er dann durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol etc. reinigte.

Ich sammelte fragliche Flechte in der Nähe der höchsten Stelle auf dem Cavalljoch (Vorarlberg), wo sie zwischen verschiedenen Cladonien kleine Rasen bildet. Die fast kreideweisse Flechte enthält die Thamnolsäure, wie schon Zopf hervorhob, von der Rinde einwärts abgelagert; es ist daher nöthig, um diese Säure vollständig durch Aether zu gewinnen, diese Flechte fein zu pulvern und die Extraction längere Zeit andauern zu lassen.

Der Aether färbte sich nun dabei kaum gelblich und schied allmählich etwas Thamnolsäure ab, die durch Filtration gewonnen wurde. Ein erheblicher Theil der Thamnolsäure blieb jedoch trotz ihrer Schwerlöslichkeit im Aether gelöst, dem sie durch Waschen mit einer wässrigen Lösung mit Kaliumbicarbonat entzogen werden kann. Die nunmehrige Aetherlösung hinterliess bei der Destillation einen Rückstand, der aus etwas Wachs und amorphen, gefärbten Stoffen in geringer Menge bestand und nicht weiter berücksichtigt wurde.

Aus der Kaliumbicarbonatlösung wurde die Thamnolsäure durch Salzsäure abgeschieden und mit Aether aufgenommen, welcher sie nun bei der Destillation als ein weisses, krystallinisches Pulver zurückliess, das mit dem oben bezeichneten Antheil der Säure vereinigt, theils aus heissem Alkohol, theils aus heisser Essigsäure umkrystallisirt wurde.

Die Thamnolsäure bildet weisse, kleine Nadeln und vierseitige Blättchen, welche bei 210°—211° (202°—204°, Zopf) unter Zersetzung schmelzen. Sie löst sich sehr schwer in kaltem Alkohol, Eisessig, Benzol, Chloroform oder Aether, leichter in heissem Alkohol oder Eisessig und krystallisirt daraus beim Erkalten. Ihre alkoholische Lösung reagirt sauer und giebt mit wenig Eisenchlorid eine dunkelbraunrothe Färbung. In Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. löst sie sich selbst beim Kochen nicht, auch nimmt diese Säure keine Färbung damit an. Concentrirte Schwefelsäure löst sie dagegen bei gewöhnlicher Temperatur mit schön gelber Farbe, welche allmählich dunkelroth bis braunroth wird, namentlich rasch beim Erwärmen. Mit Kali- oder Natronlauge, Ammoniak, einfach

oder zweifach Kalium- oder Natriumcarbonat, worin sie sich leicht löst, giebt sie gelbe Lösungen, welche sich bald dunkler färben. Die concentrirte ammoniakalische Lösung giebt mit Chlorbaryum einen gelben, gelatinösen Niederschlag des Baryumsalzes, das sich auf Zusatz von Wasser löst. Wird die Auflösung der Säure in concentrirter Kalilauge erwärmt, so färbt sich dieselbe bald braunroth und schliesslich dunkelbraun. Die frisch bereitete Auflösung der Säure in Alkalien giebt jedoch auf Zusatz von überschüssiger Salz- oder Schwefelsäure die unveränderte Säure als einen weissen, flockigen Niederschlag.

Für jetzt muss ich mich auf das Vorstehende über fragliche Säure beschränken, werde aber dasselbe später nach Eintreffen von weiteren Mengen dieser Flechte ergänzen und hoffe namentlich auch die Formel dieser Säure mittheilen zu können.

Cladonia rangiferina (L.) *vulgaris* (Schaerer) = *Cladina rangiferina* (Leighton).

Meine Bemühungen, diese Flechte hier bei Feuerbach zu sammeln, waren vergeblich und auch von anderwärts konnte ich dieselbe früher nicht erhalten. Indess legte ich auf den Unterschied, den Sydow zwischen dieser und der folgenden Flechte anführt, in chemischer Beziehung keinen Werth und so habe ich früher[1]), als ich die Renthierflechte behandelte, nur die Art der Flechte ohne nähere Angabe der Varietät derselben angeführt. Die neulichen Mittheilungen von Zopf[2]) bestimmten mich jedoch, das Versäumte nachzuholen, da nach Zopf die Varietät vulgaris keine Usninsäure enthalten soll, hingegen etwas Atranorin und kleine Mengen von Cetrarsäure.

Die zu meiner Untersuchung dienende Flechte verdanke ich Hrn. Dr. F. Arnold, welcher sie auf den östlichen Abhängen am Starnberger See sammelte.

Der Aether schied bei 40stündiger Extraction allmählich eine unbedeutende weissliche Kruste ab, von welcher der Aether nach längerem Verweilen in der Kälte abgegossen wurde. Diese Kruste löste sich bis auf Spuren in verdünnter wässriger Kaliumbicarbonatlösung, die, nachdem sie klar filtrirt war, mit der

[1]) Dies. Journ. [2] 57, 273.
[2]) Ann. Chem. 300, 322.

gleichen Lösung vereinigt wurde, welche beim Waschen der Aetherlösung mit Kaliumbicarbonat resultirt. Die von Säuren befreite Aetherlösung gab dann bei der Destillation eine reichliche Krystallisation von Atronorin, das in einer dunkelgrün gefärbten Mutterlauge eingebettet war. Letztere wurde beseitigt und die Krystallmasse unter Zusatz von etwas Thierkohle in heissem Chloroform gelöst. Indem dann zur heissen Chloroformlösung das dreifache Volumen von heissem Petroläther hinzugefügt worden war, erfolgte die Ausscheidung von Atranorin in farblosen Nadeln, welche bei 188° schmolzen, während die Verunreinigung des Rohmaterials sowie noch etwas Atranorin gelöst blieben.

Ich möchte bezüglich der Eigenschaften des Atranorins hier nach anführen, dass Strontianwasser dasselbe im Gegensatz zu verdünnter Kalkmilch sehr leicht löst und Salzsäure in der frisch bereiteten Lösung einen dichten, gelatinösen Niederschlag erzeugt, der, sofort mit Aether behandelt, sich in demselben löst, worauf dann eine ahnsehnliche Abscheidung von krystallisirtem Atranorin erfolgt. Die frisch bereitete Auflösung von Atranorin in Strontianwasser ist gelb gefärbt; sie färbt sich aber allmählich dunkler und schliesslich braun und giebt dann, mit Salzsäure übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt, an diesen nur ein bräunliches, amorphes Harz ab.

Was nun die obenerwähnte Kaliumbicarbonatlösung betrifft, so wurde diese mit Salzsäure übersättigt und die Ausscheidung mit Aether aufgenommen, welcher sodann bei seiner Destillation eine weisse, krystallinische Säure zurückliess, die in einer braunen Mutterlauge eingelagert war. Beim Erkalten erstarrte die Mutterlauge butterartig. Durch Erwärmen dieses Rückstandes mit wenig Alkohol liess sich die schwerlösliche Säure leicht von ihrem Begleiter trennen. Diese Säure ist nun nach ihrem Verhalten zu Lösungsmitteln und zu Eisenchlorid, ihrer Form und ihrem Verhalten in der Wärme zu urtheilen, nichts anderes als Protocetrarsäure, wozu auch das Ergebnis der Analyse stimmt.

0,1673 Grm. bei 120° getrockneter Substanz gaben 0,3565 Grm. CO_2 und 0,058 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{30}H_{22}O_{15}$:	Gefunden:
C	57,87	58,11 %
H	3,53	3,55 „.

Eine kleine Menge von Protocetrarsäure blieb übrigens in der vorerwähnten alkoholischen Mutterlauge gelöst und konnte daraus durch Neutralisiren dieser Lösung mit alkoholischer Kalilösung in Form von flockigem Kaliumsalz abgeschieden werden, das jedoch braun gefärbt war und sich deshalb nicht zur Gewinnung der darin enthaltenen Säure eignete. Die Mutterlauge von dieser Abscheidung wurde in einer flachen Schale unter Zusatz von etwas Salzsäure vom Alkohol befreit, dann mit Salzsäure vollständig ausgefällt und mit Aether ausgeschüttelt, der sich hierbei bräunlichgelb färbte. Bei der Destillation blieb die organische Säure als eine bräunliche, unkrystallisirbare Masse zurück, die sich leicht in Alkohol löst, in dieser Lösung sauer reagirt und mit wenig Eisenchlorid keine Färbung giebt. In verdünnter Natronlauge oder in Sodalösung löst sich diese Säure leicht auf und wird daraus durch Salzsäure nach vorheriger milchiger Trübung in Flocken gefällt, welche indess aus kleinen Oeltröpfchen bestehen, die allmählich erstarren. Da diese Säure, welche nur in geringer Menge in fraglicher Flechte vorkommt, nicht in einer Form zu erhalten war, welche die Reinheit derselben erkennen liess, so wurde von der Untersuchung derselben vorerst abgesehen.

Cladonia rangiferina (L.) *silvatica* (Hoffm.)
= *Cladina silvatica* (Nylander).

Bis in die neueste Zeit wurde diese Flechte von vielen Lichenologen für eine Varietät der Renthierflechte angesehen und ihr zugezählt, während Nylander sie als eine besondere Art, als Cladina silvatica, bezeichnet wissen will. Beide Flechten, die vorige und die jetzige, unterscheiden sich dadurch, dass die Farbe der Stielchen bei der vorigen blaugrau bis grau ist und die Aestchen einseitswendig und übergebogen sind, während bei der Silvatica die Lagerstiele gelblichgrün gefärbt und ihre übergebogenen Aestchen allseitig gewendet sind. Indess nähert sich die letztere der ersteren Flechte im Bau, wenn sie auf einer steilen Fläche, etwa auf einem steilen Grabenrand, wächst, indem sich dann, durch die Lage gegeben, die Aestchen mehr und mehr nach einer Seite wenden.

Letzteres war nun auch der Fall bei der von mir früher untersuchten Flechte, obgleich sie im Ganzen den Charakter

der Cl. rangiferina β-silvatica zeigte. Um nun sicher zu sein, dass dieselbe auch wirklich diese Flechte sei, habe ich dieselbe von neuem an der früheren Stelle, nämlich auf der Anhöhe zwischen Schloss Solitude und Leonberg gesammelt und Herrn Dr. F. Arnold vorgelegt, der sie als die Cl. rangiferina β-silvatica erklärte. Die Neuuntersuchung ergab die Bestätigung des früheren Resultates.

Herr Dr. Arnold sandte mir ferner eine grössere Menge dieser Flechte, welche er auf den östlichen Abhängen am Starnberger See gesammelt hatte. Die ätherische Lösung schied binnen 48stündiger Behandlung der Flechte eine gelbe Krystallmasse aus, welche mit weissen, undeutlich krystallinischen Partien untermischt war. Diese Abscheidung wurde abfiltrirt (A), das Filtrat mit einer frischbereiteten Lösung von Kaliumbicarbonat gewaschen (B) und hierauf der Aether abdestillirt, der nun eine reichliche Krystallisation gab, die aus Usninsäure bestand, während Wachssubstanz und grünes Harz in der Mutterlauge blieben. Aus (B) wurden in bekannter Weise die Säuren dargestellt, diese mit der Abscheidung A vereinigt und mit Benzol aufgekocht, wobei Usninsäure in Lösung ging, während ein weisslicher, pulvriger Rückstand in geringer Menge zurückblieb. Letzterer wurde mit verdünnter wässriger Lösung von Kaliumbicarbonat behandelt, wobei sich fast alles löste, die klar filtrirte Lösung mit Salzsäure übersättigt und mit Aether sogleich ausgeschüttelt. Bei der Destillation hinterblieb nun ein weisser, krystallinischer Rückstand, der mit wenig Alkohol abgespült, in jeder Weise mit Protocetrarsäure übereinstimmte. Aus ca. 300 Grm. der lufttrocknen Flechte wurden nur 0,024 Grm. = 0,008% Protocetrarsäure erhalten.

Zopf[1]) will in dieser Flechte ausser Usninsäure eine kleine Menge Cetrarsäure gefunden haben; letztere war offenbar nichts anderes als unreine Protocetrarsäure, da beim Auflösen des in Aether schwer löslichen weisslichen Rückstandes in doppelkohlensaurem Natron und Ausfällen mit Salzsäure noch sehr kleine Mengen einer Säure beigemengt erhalten wird, die bei der Behandlung der frischen Fällung mit Aether

[1]) Ann. Chem. 300, 327.

in weissen, dem Thonerdehydrat ähnlichen Flocken nahezu ungelöst zurückbleibt. Diese Säure löst sich etwas leichter in Alkohol, als die Protocetrarsäure, dagegen bedeutend schwerer in Aether als diese.

Die Menge dieser letzteren Säure, welche ich aus obigem Quantum Flechte erhielt, betrug lufttrocken 27 Milligrm.; da diese Säure zudem noch einen kleinen Rückhalt von Protocetrarsäure zeigte, so wurde von einer weiteren Untersuchung derselben abgesehen.

Von vorliegender Flechtenart ist in neuerer Zeit von Nylander die Cladonia rangiferina var. polycarpa = Cladina polycarpa Nylander abgezweigt worden, die zwar der Cladonia rangiferina var. silvatica, wie man sich dieselbe bisher dachte, habituell gleicht, sich aber davon unterscheidet, dass sie sich mit Kalilauge gelb färbt. Ob nun diese neue Varietät oder Art eine Hybride von Cl. rangiferina var. vulgaris und Cl. rangif. var. silvatica ist und daher neben Usninsäure Atranorin enthält, welch letzteres dann diese Gelbfärbung bedingen würde, oder ob diese Färbung durch einen bedeutenderen Gehalt an Protocetrarsäure bedingt wird, das zu ermitteln, muss weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben. Trotz eifrigen Suchens nach dieser neuen Flechte, ist es mir doch nicht gelungen, dieselbe aufzufinden. Endlich möchte ich noch erwähnen, dass Stenhouse und Groves[1]) in der Cladonia rangiferina nicht Barbatinsäure fanden, wie Zopf[2]) behauptet, sondern einen solchen Gehalt, wegen des Erhaltens von β-Orcin, nur vermutheten; ob nun dabei ein Gemenge von Cl. rangiferina var. silvatica mit Cl. rangiferina var. vulgaris oder Cl. rangiferina oder einer andern Cladonia vorlag, lässt sich jetzt nicht entscheiden.

Cladonia Floerkeana Fr.,
= *Cladonia bacillaris* Ach.,

wurde von mir auf faulem Holze, auf Baumstumpfen, in den Wäldern bei Feuerbach gesammelt. Dieselbe gab an Aether eine Säure ab, welche demselben durch eine wässrige Kaliumbicarbonatlösung vollständig entzogen werden konnte, während

---

[1]) Ann. Chem. **203**, 304. [2]) Das. **300**, 326.

der Aether dann noch geringe Mengen grüner harziger Substanz enthielt.

Bei dieser Waschung schieden sich kleine weisse Nadeln des betreffenden Kaliumsalzes ab. Dasselbe wurde, wie auch die basische Lösung, mit Salzsäure übersättigt und die abgeschiedene Säure mit Aether ausgezogen, welcher sie dann bei der Destillation in hübschen, farblosen Nadeln zurückliess. Diese Säure erwies sich nun als identisch mit der früher[1]) schon beschriebenen Coccellsäure, die inzwischen von Zopf[2]) auch in Cladonia amauracraea (Floerke) = Cladina amauracraea Nyl. aufgefunden wurde.

Parmelia tiliacea (Hoffm.) Fr.
= *Imbricaria tiliacea* Körber.

In dieser Flechte fand Zopf[3]) neben Atranorin angeblich eine neue Säure, welche er Parmelialsäure nannte. Da ich vermuthete, dass diese neue Säure die längst bekannte Lecanorsäure sein möchte, so habe ich diese Flechte von neuem untersucht und meine Vermuthung vollauf bestätigt gefunden.

Fragliche Flechte, welche ich theils Herrn Prof. Rieber verdanke, der sie bei Ehingen auf Linden und Buchen sammelte, theils selbst bei Brand (Vorarlberg) auf Obstbäumen, Erlen und Platanen sammeln konnte, gab bei der Aetherextraction zunächst eine nicht unbedeutende krystallinische Abscheidung, die aber, als versucht wurde sie mit Aether auszuwaschen, sich in demselben löste. Die gesammte Aetherlösung wurde nun mit einer wässrigen Lösung von Kaliumbicarbonat geschüttelt, wobei sich sofort eine dichte, weisse Masse eines Kaliumsalzes ausschied. Die davon getrennte Aetherlösung wurde noch 2 Mal mit einer solchen Lösung gewaschen und gab dann nichts mehr an Kaliumbicarbonat ab. Dieselbe wurde alsdann bis auf ein kleines Volumen abdestillirt, wobei sich lange, farblose Nadeln einer Substanz abschieden, die unschwer als Atranorin erkannt werden konnten. Dasselbe wurde in bekannter Weise rein erhalten, schmolz bei 187°—188° und gab beim Erhitzen mit Alkohol Betorcinolsäuremethylester und Hämatommsäureäthylester.

---

[1]) Ann. Chem. 284, 175. [2]) Das. 300, 330. [3]) Das. 295, 278.

Die Abscheidungen, welche durch Kaliumbicarbonat erzielt wurden, wurden mit Salzsäure behandelt und mit Aether die abgeschiedenen Fällungen ausgeschüttelt, welcher nun bei seiner Destillation eine reichliche Krystallisation lieferte, die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Aceton und Vermischen der heissen Lösung mit etwas heissem Wasser vollkommen rein erhalten wurde. Der Schmelzpunkt der entwässerten Säure wurde bei 166°—167° gefunden, während Zopf ihn zu 165° angiebt.

0,203 Grm. lufttrockne Substanz gaben bei 100° 0,0105 Grm. H_2O.
0,2015 Grm. bei 100° getrocknete Substanz gaben 0,4415 Grm. CO_2 und 0,0845 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{16}H_{14}O_7 + H_2O$:	Gefunden:
H_2O	5,35	5,40 %.
	Berechnet für $C_{16}H_{14}O_7$:	Gefunden:
C	60,37	60,03 %
H	4,40	4,65 „.

Wird die Säure mit Barytwasser gekocht, so zerfällt dieselbe glatt in Kohlensäure und Orcin, so dass auch nicht der geringste Zweifel darüber sein kann, dass die Parmeliasäure nichts anderes als Lecanorsäure ist.

Der Sitz der Lecanorsäure ist bei der Parmelia tiliacea hauptsächlich in der Markschicht, gerade so wie bei der früher untersuchten Parmelia perlata aus Java und Britisch-Indien. Wird die Rindenschicht der Flechte mit einem mit Chlorkalklösung befeuchteten Glasstab durchbrochen, so erhält man eine schön rothe bis blutrothe Färbung der verwundeten Stelle, was zu dem Schlusse berechtigt, dass der Gehalt dieser Flechte an Lecanorsäure ein grosser ist. In der That war auch die Ausbeute an Lecanorsäure recht bedeutend, wenn auch nicht so gross wie im allgemeinen bei der obengenannten Parmelie.

Parmelia fuliginosa Nylander

wird von Sydow als eine Abänderung von Parmelia olivacea angesehen, während dieselbe, wie ich glaube, ganz bestimmt als eine besondere Art aufzufassen ist. Ich habe diese Flechte theils bei Brand (Vorarlberg), theils bei Heiden (Schweiz) gesammelt und in chemischer Beziehung vollkommen gleich gefunden.

Die bei der Aetherextraction erhaltene Lösung verhält sich ganz so wie die bei der Parmelia tiliacea gewonnene und führt auch zu den gleichen Resultaten. Nur war die in der schliesslichen Aetherlösung bleibende Menge Atranorin verhältnissmässig sehr gering. Die Lecanorsäure wurde in Form des Kaliumsalzes abgeschieden und aus diesem in bekannter Weise dargestellt, mit welcher dann Idenditätsreactionen etc. ausgeführt wurden, welche ganz bestimmt ergaben, dass hier Lecanorsäure vorliege.

Der Gehalt dieser Flechte an Lecanorsäure ist übrigens nicht ganz unbedeutend, ihr Sitz ist die Markschicht der Flechte.

Physcia pulverulenta (Schreber) Nyl.
α) *allochroa* (Hoffm.) Th. Fr.

wurde von mir in grösserer Menge in der Nähe von Schloss Solitude auf Pappeln gesammelt. Diese auch sonst häufig anzutreffende Flechte gab mit Aether eine ziemlich grün gefärbte Lösung, aus welcher eine wässrige Lösung von Kaliumbicarbonat eine sehr kleine Menge einer fettig anzufühlenden Säure aufnahm, während grün gefärbte Substanzen im Aether gelöst blieben. Irgend welche Krystalle wurden aus letzterer Lösung bei der Destillation und langsamem Verdunsten nicht erhalten.

Zopf[1]) hat in der auf Steinen gewachsenen Varietät dieser Flechte, der Physcia pulverulenta var. *β*-pityrea sehr kleine Mengen Atranorin gefunden, welcher Körper also in der vorliegenden damit verwandten Flechte fehlte.

Physcia ciliaris (L.) DC.
= *Anaptychia ciliaris* Körber.

Ueber diese gemeine Baumflechte wurde schon von Zopf[2]) Mittheilung gemacht, der darin nur eine geringe Menge Atranorin fand.

Die fragliche Flechte (ca. 400 Grm.) habe ich in der Nähe vom Schloss Solitude gesammelt und bei der Aetherextraction dieser Menge eine Lösung erhalten, welche unmittelbar ein paar Krystalle abschied, die viel Aehnlichkeit mit Atranosin hatten. Dieselben wurden zunächst wieder gelöst

[1]) Ann. Chem. 288, 65. [2]) Das. S. 68.

und nun die gesammte Aetherlösung mit Kaliumbicarbonatlösung gewaschen. Die entsäuerte Aetherlösung gab dann bei der Destillation eine grüne harzige Masse, in welcher sich abermals einige farblose Krystalle bildeten, die denen von Atranorin glichen; dieselben konnten aber nicht vollständig von der harzigen Masse getrennt werden, um weitere Identitätsreactionen etc. damit vornehmen zu können. Mit Bezug auf die Mittheilung von Zopf nehme ich aber an, dass in diesen Krystallen thatsächlich Atranorin vorlag.

Was ferner die Kaliumbicarbonatlösung betrifft, so gab dieselbe nach dem Uebersättigen mit Salzsäure an Aether eine Säure in geringer Menge ab, die nach Schmelzpunkt, Form und Reactionen, welche sie besass oder gab, zu urtheilen, Everninsäure war.

Die Everninsäure wurde schon früher[1]) von mir in kleiner Menge in Evernia prunastri gefunden, in welcher sie sicherlich aus Evernsäure durch den Einfluss von Atmosphärilien auf diese hervorging. Aehnlich dürfte sich die Sache auch hier verhalten, zumal die Physcia ciliaris eine verhältnissmässig bedeutendere Oberfläche den Einflüssen der Atmosphärilien darbietet als die genannte Evernie. Ob nun die ursprüngliche Substanz Evernsäure war oder vielleicht Ramalsäure, das lässt sich jetzt nicht entscheiden.

Umbilicaria pustulata (L.) Hoffmann
= *Gyrophora pustulata* Ach.

wurde vor längerer Zeit von Stenhouse[2]) und neulich von Zopf[3]) untersucht. Ersterer fand darin eine besondere Säure, welche er Gyrophorsäure nannte und für welche er fast die gleiche Zusammensetzung wie für die Lecanorsäure fand. Beim Kochen dieser Säure mit Alkohol erhielt Stenhouse neben Orcin angeblich den Gyrophorsäureäthylester, der sich jedoch in nichts vom Orsellinsäureäthylester unterschied, den Stenhouse aus Lecanorsäure, Erythrin und Orsellinsäure gewinnen konnte. Zopf dagegen erhielt unter diesen Verhältnissen ausser Orsellinsäureäthylester eine Säure, die er als Orsellinsäure anspricht, während ihm der Nachweis von Orcin

[1]) Ann. Chem. 117, 299. [2]) Das. 70, 218. [3]) Das. 300, 332.

nicht gelang. Im übrigen konnte aber Zopf Stenhouse's Angaben bestätigen.

Da mir die Bildung von Orsellinsäure unter den angegebenen Verhältnissen sehr unwahrscheinlich vorkam, so habe ich die Untersuchung der fraglichen Flechte, resp. der daraus erhaltenen Säure von neuem in Angriff genommen. Indess reichte das vorhandene Material nicht aus, um die bezügliche Frage durchaus zu lösen und werde ich daher darauf später, nachdem neues Material beschafft sein wird, zurückkommen. Hier sei jetzt nur folgendes darüber angeführt.

Die fragliche Flechte habe ich theils von Hrn. Prof. v. Ahles erhalten, welcher sie bei Weissenstein, in der Nähe von Pforzheim, sammelte, theils habe ich dieselbe selbst bei St. Blasien, im oberen Schwarzwald, gesammelt. Die gröblich zerkleinerte Flechte gab mit Aether eine Lösung, aus welcher sich zunächst keine Krystalle abgeschieden hatten. Es wurde daher die Aetherlösung sofort mit einer wässrigen Lösung von Kaliumbicarbonat gewaschen, welch letztere sich nun trübte und bald eine reichliche, jedoch undeutlich krystallinische Masse abschied. Die vollständig entsäuerte Aetherlösung gab dann bei der Destillation nur einen geringen Rückstand, welcher nichts bemerkenswerthes enthielt. Die durch Kaliumbicarbonat erzielte Abscheidung wurde jetzt mit Salzsäure übersättigt und ausgeäthert und gab dann die ätherische Lösung bei der Destillation eine fast weisse Krystallisation in reichlicher Menge, welche durch Umlösen in heissem Aceton völlig rein erhalten wurde.

Die Gyrophorsäure bildet mikroskopisch kleine Nadeln, welche bei 202° (202°—203° nach Zopf) schmelzen und sich in Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur schwer lösen, dagegen leichter darin beim Erwärmen. Aceton löst die Säure leicht, namentlich beim Erwärmen. Die alkoholische Lösung röthet blaues Lackmuspapier und giebt mit wenig Eisenchlorid eine violette, mit wenig Chlorkalklösung eine blutrothe Färbung.

0,1577 Grm. Substanz gaben, bei 100° getrocknet, 0,359 Grm. CO_2 und 0,077 Grm. H_2O.

Diese Resultate würden nun am besten zu der Formel $C_{18}H_{18}O_7$ stimmen, welche ich jedoch wegen noch mangelnder Controlle mit Vorbehalt gebe.

	Berechnet für $C_{18}H_{18}O_7$:	Gefunden: Hesse:	Stenhouse:		
C	62,43	62,07	60,81	61,16	61,12 %
H	5,20	5,63	4,90	5,20	5,00 „.

Die Gyrophorsäure löst sich in Ammoniak auf, wenn auch nur träge, und giebt in dieser Lösung mit Chlorbaryum einen farblosen, gelatinösen Niederschlag des betreffenden Baryumsalzes. Uebrigens erfolgt die Abscheidung des Baryumsalzes nicht sofort nach dem Zusatz des Baryumchlorids, sondern erst nach einigen Augenblicken, nachdem man die Lösung geschüttelt hat.

Wird die Gyrophorsäure mit absolutem Alkohol zwei Stunden lang am Rückflusskühler gekocht, so zersetzt sie sich, ohne indes Orcin zu bilden. Wird alsdann die Lösung bei gelinder Temperatur abgedunstet, so hinterbleibt ein krystallinischer Rückstand, der sichtlich aus zwei Substanzen besteht, die sich leicht in der Art trennen lassen, dass man diesen Rückstand in Aether löst und diese Lösung mit einer wässrigen Lösung von Kaliumbicarbonat wäscht. Beim Verdunsten der Aetherlösung hinterbleibt dann eine aus langgestreckten Blättern bestehende farblose Krystallmasse, welche bei 131° bis 132° schmilzt und aus Orsellinsäureäthylester besteht. Die Kaliumbicarbonatlösung andererseits giebt nach dem Uebersättigen mit Salzsäure an Aether eine Säure ab, welche beim Verdunsten in farblosen Nadeln zurückbleibt, und nach dem vorherigen Trocknen bei 100° nach vorläufiger Bestimmung bei 163° schmilzt. Die alkoholische Lösung dieser Säure giebt mit wenig Eisenchlorid eine violette, mit wenig Chlorkalklösung eine gelbrothe Färbung. Hiernach ist diese Säure verschieden von Orsellinsäure. Vermuthlich verläuft die Zersetzung der Gyrophorsäure durch Alkohol in der Art:

$$C_{18}H_{18}O_7 + C_2H_5 . OH = C_7H_7O_2 . COOC_2H_5 + C_{10}H_{12}O_4.$$

Es wurde oben der Schmelzpunkt der Gyrophorsäure zu 202° angegeben; die direct aus der Kaliumbicarbonatlösung erhaltene Säure schmilzt jedoch bei 180°—182°, hat also den Schmelzpunkt der Umbilicarsäure von Zopf. Dieser Schmelzpunkt erhöht sich jedoch beim Umkrystallisiren der Säure aus Aceton, Alkohol oder Eisessig, vermindert sich aber wieder auf etwa 180°, wenn man zur heissen Lösung so viel Wasser

hinzufügt, bis dass die Krystallisation beginnt. Dieses Verhalten der Gyrophorsäure ist noch nicht aufgeklärt, ich beabsichtige, darauf in meinen weiteren Mittheilungen über diesen Gegenstand zurückzukommen.

Gyrophora polyphylla (L.) Fro.
= *Umbilicaria polyphylla* Fr.

verdanke ich Hrn. Prof. v. Ahles, der mir einige überzählige Exemplare seines Herbariums gütigst zur Untersuchung überliess. In dieser Flechte fand Zopf[1]) als wesentlichen Bestandtheil eine besondere Säure, die er Umbilicarsäure nannte und die sich von der Gyrophorsäure ganz besonders durch ihr Verhalten zu Alkohol unterschied, wobei sich kein Orsellinsäureäthylester bildete.

Die ätherische Lösung nun, welche ich aus der gröblich zerkleinerten Flechte erhielt, schied beim Erkalten nichts ab; sie wurde deshalb sofort mit einer wässrigen Lösung von Kaliumbicarbonat behandelt. Alsdann gab die Aetherlösung bei ihrer Destillation einen geringen Rückstand, der im Wesentlichen aus einem grünlichen Wachs bestand. Andererseits gab die Kaliumbicarbonatlösung nach dem Uebersättigen mit Salzsäure an Aether eine Säure ab, welche beim Verdunsten der Lösung in weisslichen Warzen zurückblieb. Diese Krystallaggregate wurden in heissem Aceton gelöst, aus welcher Lösung nach dem Vermischen mit wenig heissem Wasser sich neuerdings kuglige Krystallaggregate abschieden, die fast farblos, bei 176° schmolzen. Nach Wiederholung der letzteren Operation war die Säure vollkommen rein; sie schmolz jetzt bei 180° unter starkem Schäumen. In heissem Alkohol löst sich diese Säure leicht und scheidet sich daraus beim Erkalten zum Theil in weissen, kugligen Krystallaggregaten, aus kleinen Nadeln bestehend, wieder ab. Die alkoholische Lösung röthet blaues Lackmuspapier, färbt sich auf Zusatz von wenig Eisenchlorid schön violett, giebt aber (entgegen der Angabe von Zopf) mit wenig Chlorkalklösung keine Färbung. Letztere Erscheinung hängt zweifellos mit der von Zopf ermittelten

[1]) Ann. Chem. **300**, 337.

Thatsache zusammen, dass diese Säure beim Kochen mit absolutem Alkohol keinen Orsellinsäureäthylester bildet.

Durch meine Untersuchung wird die Eigenthümlichkeit der Umbilicarsäure bestätigt, und bedaure ich nur, dass die verfügbare Menge Flechte nicht hinreichte, um diese interessante Säure weiter zu charakterisiren.

Endocarpon miniatum (L.) Ach.

kommt bekanntlich in zwei Formen, in α) vulgare Körber und β) complicatum (Sw.) Fr. vor, welche beide ich bei Brand (Vorarlberg) an herumliegenden Steinen und an Mauern sammelte. Dabei konnte ich mich nicht des Eindrucks erwehren, dass diese Varietäten nur durch zufällige örtliche Verhältnisse bedingt sind; in chemischer Beziehung verhalten sich beide Varietäten, wenn man deren botanische Eigenthümlichkeit aufrecht erhalten will, vollkommen gleich.

Die Aetherlösung, welche aus 170 Grm. lufttrockener Flechte erhalten worden war, war intensiv grün gefärbt; dieselbe gab an eine wässrige Lösung von Kaliumbicarbonat nur Spuren einer in kleinen, farblosen Nadeln krystallisirende Säure ab, deren alkoholische Lösung sich mit wenig Eisenchlorid blauviolett färbte. Ihre Menge war aber so gering, dass ich mich nur auf die Ermittlung der oben angeführten Reaction beschränken musste.

Die entsäuerte Aetherlösung gab bei der Destillation bis auf ein geringes Volumen eine aus langen Nadeln bestehende Krystallisation, welche, von der grüngefärbten Mutterlauge befreit, durch wiederholte Krystallisation aus heissem, schwachem Alkohol rein erhalten wurde.

Dieser Körper bildete nun fettglänzende Blättchen, welche Krystallwasser enthielten, das sie vollständig im Exsiccator verloren und dann nach vorheriger Sinterung im Roth'schen Apparate bei 133° schmolzen. Damit wie auch im Uebrigen stimmte diese Substanz mit dem Phytosterin überein.

Meines Wissens ist bis jetzt diese sonst in den Phanerogamen häufig zu beobachtende Substanz in Flechten noch nicht aufgefunden worden und daher das jetzige Vorkommen für diese Classe von Pflanzen neu.

Placodium saxicolum (Poll.) *var. vulgare* Kbr.

Das Placodium saxicolum wurde ohne nähere Bezeichnung der Varietät desselben von Zopf[1]) untersucht und darin Atranorin, Zeorin und ein in gelbgrünen Prismen krystallisirender Körper gefunden.

Meine Untersuchung erstreckte sich auf die oben genannte Varietät, welche ich auf Weinbergmauern bei Feuerbach in einer Menge von mehreren hundert Gramm sammeln konnte. Die Aetherlösung, welche bei der Extraction dieser Flechte erhalten wurde, hatte beim Erkalten nichts abgeschieden, sie wurde daher sofort mit einer wässrigen Lösung von Kaliumbicarbonat gewaschen, welche in geringer Menge eine Säure aufnahm, die in grünlichgelben Prismen krystallisirte und in ihrer Erscheinung an Usninsäure erinnerte. In Anbetracht dieses Umstandes wurde daher die Aetherlösung noch mit einer wässrigen Lösung von einfach kohlensaurem Kalium gewaschen, um eventualiter sämmtliche restirende Usninsäure zu beseitigen (A) und endlich, nachdem einfach kohlensaures Kalium nichts Wesentliches mehr aufnahm, der Aether abdestillirt, wobei ein reichlicher dunkelgrüner Rückstand hinterblieb, welcher von farblosen Krystallen (B) durchsetzt war.

Was zunächst die Waschungen mit Kaliumbicarbonatlösung betrifft, so hatten sich aus denselben in grösserer Menge farblose Blättchen eines Kaliumsalzes abgeschieden, die anfänglich von der Lösung getrennt, später aber zugleich mit überschüssiger Salzsäure und Aether behandelt wurden. Die nähere Untersuchung dieser Säure ergab in der That deren Identität mit Usninsäure.

Das Gleiche war der Fall bei der Kaliummonocarbonatlösung oder der Fraction A. Würde Atranorin zugegen gewesen sein, wie ja Zopf für diese Flechte gefunden haben will, so würde sich dasselbe in dieser Fraction vorfinden müssen und daher beim Vermischen mit überschüssiger Salzsäure und Ausäthern in der Krystallisation zu suchen sein, welche bei der Verdunstung des Aethers zurückblieb. Allein diese Krystallisation erwies sich bei eingehender Prüfung als atranorin-

[1]) Ann. Chem. 288, 52.

frei (s. unten unter Usninsäure). Was endlich die Fraction B betrifft, so bestand dieselbe im Wesentlichen aus Zeorin, welches durch Abspülen mit etwas Alkohol von einem dunkelgrünen Harz getrennt werden konnte.

Usninsäure.

Die aus der Kaliumbicarbonatlösung sowohl, wie die aus der Kaliummonocarbonatlösung erhaltenen Säuren wurden zusammen mit wenig Alkohol erwärmt und da sie mit der Loupe keinen fremdartigen Körper erkennen liessen, auch bei 195° bis 196° schmolzen, analysirt, jedoch dabei solche Werthe erhalten, welche weit besser zu den für Carbousninsäure berechneten Werthen stimmten als zu denen für Usninsäure. Erst nachdem aus dieser Säure das Kaliumsalz dargestellt und dieses wiederholt aus heissem Wasser umkrystallisirt worden war, gab dieselbe bei der Analyse Werthe, welche gut zu der bekannten Formel für Usninsäure stimmten.

0,215 Grm. Substanz gaben, bei 100° getrocknet, 0,499 Grm. CO_2 und 0,0915 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{16}O_7$:	Gefunden:
C	62,79	63,00 %
H	4,65	4,72 „ .

Der Schmelzpunkt der reinen Säure lag bei 196°, welche auch sonst die Eigenschaften zeigte, die ich wiederholt an Usninsäure beobachten konnte.

Es mag hier die Trennung dieser Säure vom Atranorin angefügt werden, die ich bisher überging, um womöglich noch weitere Erfahrungen darüber zu sammeln. Die Trennung dieser beiden Substanzen gelingt nun sehr leicht, wenn man das Gemisch mit einer concentrirten wässrigen Lösung von Kaliumbicarbonat übergiesst und damit fein zerreibt. Hierbei bildet sich allmählich usninsaures Kalium, das jedoch in dem überschüssigen Kaliumbicarbonat unlöslich ist. Wird nach 48 Stunden die Lösung abfiltrirt, so hinterbleibt nun auf dem Filter ein Gemenge von usninsaurem Kalium und Atranorin, das durch heisses Chloroform getrennt werden kann, in welchem sich das Atranorin leicht löst, während das Kaliumusneat darin unlöslich ist. In solcher Weise wurde nachgewiesen, dass die aus fraglichem Placodium erhaltene Usninsäure atranorinfrei war.

Zeorin.

Das Zeorin wurde von Paternò[1]) angeblich in Zeora (Lecanora) sordida entdeckt, einer Flechte, welche von mir in zwei Varietäten (L. sordida var. glaucoma und var. Swartzii) untersucht werden konnte, die aber stets zeorinfrei gefunden wurden. Auch Zopf[2]) fand die Lecanora sordida zeorinfrei. Dieser Forscher erhielt aber die fragliche Substanz aus einigen anderen Flechten, darunter auch in der vorliegenden Flechte und fand dasselbe mit dem originalem Zeorin identisch.

Dies fragliche Placodium enthält nun, wie auch Zopf für seine Flechte fand, vorwiegend Zeorin, das nach der oben angegebenen Art ziemlich rein erhalten wird. Um es völlig rein zu erhalten, ist nur nöthig, dasselbe ein oder zwei Mal aus heissem Alkohol umzukrystallisiren. Erfolgt die Krystallisation sehr langsam, so bilden sich schöne sechsseitige Doppelpyramiden, wie sie von Zopf schon beschrieben wurden. Auch die weiteren Angaben Zopf's über die sonstigen Eigenschaften des Zeorins kann ich vollkommen bestätigen mit Ausnahme der über den Schmelzpunkt, den Zopf[3]) anfänglich zu 237°—239°, dann[4]) zu 249°—251° angiebt, während ihn Paternò zu 230° bis 231° fand. Indess schmolz die originale Substanz, wie Zopf berichtet, nicht bei dieser letzteren Temperatur, sondern bei 245°—247°, nachdem sie bei 235° zu sintern begann. Nachdem diese Substanz aber aus Chloroform umkrystallisirt war, schmolz sie nun bei 247°—252°, ohne vorher zu sintern.

Das von mir erhaltene Zeorin schmolz in Uebereinstimmung mit der Angabe von Paternò glatt bei 230°—231°. Wurde jedoch rasch erhitzt, so erhob sich der Schmelzp. desselben bis auf 236°—238°, während er bei sehr langsamem Erhitzen bis auf etwa 228° sank, wobei ein Sintern der Substanz dem Schmelzen vorausging. Ich glaube daher, dass die von Zopf für das reine Zeorin gefundenen höheren Schmelzpunkte nur von dem angewendeten Verfahren zur Bestimmung derselben bedingt sind.

Das Zeorin krystallisirt frei von Krystallwasser und zeigt daher weder bei 100°, noch bei 130° irgend welchen Verlust.

---

[1]) Atti della Reale Accademia dei Lincei [2] 3, (1876).
[2]) Ann. Chem 295, 270. [3]) Das. 284, 131. [4]) Das. 288, 50.

0,1441 Grm. Substanz gaben, bei 100° getrocknet, 0,425 Grm. CO_2 und 0,149 Grm. H_2O.

Diese Resultate führen zu derselben einfachsten Formel, welche Paternò für das Zeorin gab, nämlich zu $C_{13}H_{22}O$.

	Berechnet:	Gefunden:
C	80,41	80,43 %
H	11,34	11,48 „ .

Diese Formel muss jedoch vervierfacht, also in $C_{52}H_{88}O_4$ abgeändert werden, wie sich aus den folgenden Bestimmungen und zwar zunächst aus den Siedepunktsbestimmungen der betreffenden Lösungen ergiebt.

Angewandt wurden 24,32 Grm. Chloroform und betrug nun die Siedepunktserhöhung für 0,112 Grm. Substanz 0,022° und für 0,209 Grm. Substanz 0,043°, also $M = 765$, resp. 766, während die Formel $C_{52}H_{88}O_4$ für $M = 776$ ergiebt.

Das Zeorin verhält sich gegen wässrige, ätzende oder kohlensaure Alkalien vollkommen indifferent und giebt auch in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid keine Färbung. Wird es mit Jodwasserstoff nach dem Verfahren von Zeisel behandelt, so bildet es kein Jodalkyl, verwandelt sich aber dabei in eine amorphe Substanz, die sich sehr wenig in heissem Alkohol oder Eisessig löst und sich daraus beim Erkalten in kleinen Tröpfchen abscheidet, die allmählich erstarren.

Wird es mit absolutem Alkohol mehrere Stunden lang am Rückflusskühler gekocht, so erleidet es dabei keine Veränderung; setzt man aber dem Alkohol etwas Salzsäure hinzu, so wird es dann rasch verändert und in Zeorinin und Isozeorinin übergeführt. Diese Veränderung wurde schon von Zopf beobachtet, jedoch nicht richtig erkannt.

In meinen Versuchen wurden je 0,3 Grm. Substanz, 15 Ccm. absoluter Alkohol und 5 Tropfen rauchende Salzsäure angewandt und das Kochen 2—3 Stunden lang am Rückflusskühler unterhalten. In einem Falle wurde hierbei nur Isozeorinin gebildet, in den übrigen Zeorinin und etwas Isozeorinin. Wurde die Lösung bei mässiger Temperatur in einem nicht zu hohem Gefässe verdunstet, so schied sich das Zeorinin allmählich aus, während der andere Körper in der Mutterlauge blieb. Durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol liess sich nun das Zeorinin rein gewinnen. Es

bildet theils schöne, glasglänzende, rhombische Blättchen, theils hübsche, rhombische, platte Prismen, welche bei 182°—184° schmelzen und überhaupt die Eigenschaften besitzen, welche Zopf an diesem Körper schon beobachtet hat und angab. Die so erhaltene Substanz ist krystallwasserfrei.

0,1398 Grm. Substanz gaben, bei 100° getrocknet, 0,4315 Grm. CO_2 und 0,1425 Grm. H_2O.

Diese Resultate entsprechen der Formel $C_{52}H_{84}O_2$.

	Berechnet:	Gefunden:
C	84,32	84,18 %
H	11,35	11,32 „.

Die Molekulargewichtsbestimmung für diese Substanz wurde nach der Siedepunktsmethode von Beckmann ausgeführt. Bei Anwendung von 22,82 Grm. Chloroform und 0,083 Grm. Substanz wurde eine Siedepunktserhöhung von 0,019° erzielt, woraus $M = 712$ folgt, während durch 0,162 Grm. Substanz eine solche Erhöhung von 0,036° bewirkt wurde und sich so $M = 722$ ergab. Die obige Formel verlangt für $M = 740$.

Das Zeorinin entsteht somit aus dem Zeorin nach der Gleichung:

$$C_{52}H_{88}O_4 - 2H_2O = C_{52}H_{84}O_2.$$

Das Zeorinin verbindet sich übrigens mit 2 Mol. H_2O, wenn es aus mässig verdünntem Alkohol umkrystallisirt wird und bildet so zarte, weisse, lange Nadeln, welche ihr Krystallwasser, wie es scheint, bis auf einen sehr kleinen Rest bei 120° verlieren, wobei die Krystalle etwas zusammenbacken.

0,176 Grm. gaben bei 120° 0,0072 Grm. H_2O ab.

	Berechnet für $C_{52}H_{84}O_2 + 2H_2O$:	Gefunden:
$2H_2O$	4,63	4,09 %.

Dieses Zeorinin schmilzt nun bei 159°—161°, selbst wenn es vorher bei 120° erhitzt wurde, was wohl, wie sich aus der Analyse ergeben dürfte, durch einen Rückhalt von etwas Krystallwasser bedingt ist. Wird es aber aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, so erhöht sich dessen Schmelzp. rasch auf 182° bis 184°.

Wird das Zeorinin mit alkoholischer Salzsäure am Rückflusskühler gekocht, so geht es bald in seine amorphe Form,

in Isozeorinin über, das sich auch direct aus dem Zeorin bildet, wenn dasselbe in der obigen Weise mit salzsäurehaltigem Alkohol gekocht wird. Wird dessen alkoholische Lösung in die dreifache Menge kaltes Wasser eingetragen, so scheidet sich das Isozeorinin als weisse, flockige Masse ab, welche nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser und Trocknen an der Luft ein weisses, amorphes Pulver darstellt. Das Isozeorinin löst sich leicht in kaltem Alkohol, Aether, Chloroform, Aceton, ist dagegen unlöslich in Wasser, Kalilauge, Ammoniak und Kaliummonocarbonat. Es zeigt bei 100° oder 120° keinen Verlust, ist somit wasserfrei und schmilzt bei 184°—185°.

0,1008 Grm. Substanz gaben, bei 100° getrocknet, 0,3095 Grm. CO_2 und 0,101 Grm. H_2O.

Das Isozeorinin hat somit dieselbe Formel wie das Zeorinin, nämlich $C_{52}H_{84}O_2$.

	Berechnet:	Gefunden:
C	84,32	83,73 %
H	11,35	11,11 „.

Diese Formel findet eine Stütze in der Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann's Siedepunktsmethode. Es wurden 25 Grm. Chloroform angewandt und nun betrug bei Anwendung von 0,080 Grm. Substanz die Siedepunktserhöhung 0,016°, mithin $M = 732$, und bei Anwendung von 0,208 Grm. Substanz 0,045°, also $M = 676$, während die obige Formel für $M = 740$ verlangt.

Die Veränderungen, welche das Zeorinin durch salzsäurehaltigen Alkohol beim Kochen erleidet, beruhen daher nicht in einer Aetherification des Zeorins, sondern in einer Wasserabspaltung, es wäre denn, dass das Zeorinin selbst einen Aether des Zeorins darstellen würde.

Blastenia arenaria, Massalongo
= *Callopisma erythrocarpa* (Pers.) de Not.

Diese ziemlich seltene Flechte wurde von mir bei Feuerbach auf Weinbergmauern und einem Zugang zu einem Garten gesammelt und von Herrn Prof. Dr. Fünfstück als die normale Form dieser Art erkannt. Die Menge dieser Flechte, welche ich hier sammeln konnte, betrug nur wenig über 10 Grm.

Die betreffende Aetherlösung wurde sofort mit einer wässrigen Lösung von Kaliumbicarbonat gewaschen, welche sich hierbei prächtig purpurroth färbte. Die nunmehrige Aetherlösung gab dann bei der Destillation einen dunkelgrünen Rückstand, aus welchem sich nach dem Auflösen in wenig heissem Alkohol farblose Blättchen eines Körpers abscheiden liessen, welche sich zu Chloroform und Schwefelsäure wie Phytosterin verhielten. Indess war es mir nicht möglich, die völlige Identität dieser Substanz mit dem Phytosterin nachzuweisen.

Was ferner die Kaliumbicarbonatlösung betrifft, so wurde dieselbe sofort mit Salzsäure übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Letzterer hinterliess dann bei der Destillation einen orangeroth gefärbten Körper, welcher durch Umlösen aus der geringsten Menge starker heisser Essigsäure gereinigt wurde. Dieser Körper, den ich Blastenin nennen möchte, bildet schöne orangerothe Krystallaggregate, welche aus kurzen, sechsseitigen, an dem einem Ende durch ein Pinakoid abgestumpften Prismen bestehen, die gegen 270° schmelzen. Das Blastenin löst sich leicht und mit orangerother Farbe in Alkohol, sehr leicht auch in Aether, Aceton und Chloroform. Von concentrirter Kalilauge wird es purpurfarbig gelöst, ebenso von einfach und zweifach kohlensaurem Kalium, sowie von kohlensaurem Ammoniak. Schüttelt man die ätherische Lösung des Blastenins mit sehr wenig Lösung von Kaliumbicarbonat, so bildet sich eine gewisse Menge von Blasteninkalium, welches sich in zarten, kirschrothen Nadeln abscheidet.

In concentrirter Schwefelsäure löst es sich bei gewöhnlicher Temperatur mit schön rother Farbe, die beim Erwärmen dunkelroth wird.

Das Blastenin dürfte nach dem Mitgetheilten in naher Beziehung zu dem Nephromin stehen.

Blastenia arenaria (Pers.) var. *teicholytum* Ach. = *Callopisma teicholytum* Ach.

Diese seltene Flechte, deren Bestimmung ich ebenfalls Herrn Prof. Fünfstück verdanke, wurde von mir auf einer Weinbergmauer bei Feuerbach, und zwar auf Sandstein angetroffen. Das Sammeln derselben gestaltete sich wegen deren

sehr dünnen, am Gestein fest anhaftenden Kruste besonders schwierig, jedoch wurden nach einem anhaltenden Regen gegen 30 Grm. (lufttrocken) von dieser Flechte zusammengebracht.

Die betreffende Aetherlösung schied beim Erkalten einige Krystalle ab, welche sich auf Zusatz von weiteren Mengen Aether wieder lösten. Die nunmehrige Aetherlösung wurde mit einer wässrigen Lösung von Kaliumbicarbonat gewaschen. Alsdann gab dieselbe bei der Destillation einen krystallinischen Rückstand, der im wesentlichen aus Atranorin bestand, das leicht von geringen Mengen wachsartiger Substanz getrennt und dann näher geprüft werden konnte.

Andrerseits gab die Kaliumbicarbonatlösung, in bekannter Weise behandelt, eine Aetherlösung, welche bei der Destillation eine reichliche Krystallisation eines Körpers hinterliess, welcher nach dem Umkrystallisiren aus heissem Aceton oder Alkohol kleine weisse Nadeln darstellte, die bei 190°—192° schmolzen, sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser lösten und damit eine deutlich sauer reagirende Lösung gaben, die sich auf Zusatz von wenig Eisenchlorid blauviolett, auf Zusatz von wenig Chlorkalklösung blutroth färbte. Augenscheinlich ist diese Säure mit Gyrophorsäure identisch; jedoch soll dieselbe wegen der kleinen Schmelzpunktsdifferenz nochmals mit dieser Säure verglichen werden, sobald mir, was ich hoffe, weiteres Material zur Verfügung stehen wird.

Lecanora sordida (Pers.), Th. Fr., var. *glaucoma* (Hoffm.).

Die hier auf Weinbergmauern gesammelte Flechte gab eine Aetherlösung, aus welcher sich eine geringe Krystallisation abschied. Es wurde deshalb so viel Aether hinzugegeben, dass sich diese Krystallisation wieder löste und nun diese Lösung mit einer wässrigen Lösung von Kaliumbicarbonat gewaschen.

Die nunmehrige Aetherlösung gab bei der Destillation eine reichliche, aus langen, farblosen Nadeln bestehende Krystallisation, untermischt mit wenig amorpher Substanz, welche letztere leicht durch Abspülen der Krystalle mit kaltem Alkohol getrennt werden konnte. Die noch mit wenig Petroläther aufgekochte Krystallmasse wurde dann durch Auflösen in heissem Chloroform und Ausfällen mit Petroläther gereinigt

schmolz nun bei 187° und erwies sich in jeder Beziehung übereinstimmend mit Atranorin.

Andrerseits wurde die Auflösung der fraglichen Säure in Kaliumbicarbonatlösung mit Salzsäure übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Bei der Destillation der Aetherlösung hinterblieb eine aus zarten, weissen Nadeln bestehende Krystallisation, welche nach dem Abspülen mit wenig Alkohol in heissem verdünntem Alkohol aufgenommen wurde, worauf nun zarte, weisse Nadeln der fraglichen Säure krystallisirten, die in nichts anderem als in Parellsäure bestanden. Die genannte Flechte enthält somit als charakteristische Bestandtheile Atranorin und Parellsäure.

Paternò wollte bekanntlich in dieser Flechte Zeorin, Sordidin- und Usninsäure gefunden haben. Zopf untersuchte dieselbe dann ebenfalls, fand aber keinen der eben genannten Stoffe darin, sondern Atranorin und eine angeblich neue Säure, welche Zopf[1]) Zeorsäure nannte. Letztere Säure dürfte aber wohl nichts anderes als ungenügend gereinigte Parellsäure gewesen sein; diese Annahme erscheint mir um so begründeter, als die Parellsäure aus dieser Flechte mit Eigenschaften ausgestattet erhalten wird, welche den betreffenden Angaben von Zopf recht gut entsprechen, wenn versucht wird diese Säure nach dem Verfahren von Zopf darzustellen. Aus diesem Grunde erscheint mir daher die Existenz der Zeorsäure im hohen Grade problematisch.

Lecanora sordida (Pers.) Th. Fr., var. *Swartzii* (Ach.).

Fragliche Flechte wurde in erheblichen Mengen auf Weinbergmauern bei Feuerbach angetroffen, wo sie oft grössere Flächen mit ihrer körnigrunzligen Kruste bedeckt. Dass diese Flechte die genannte ist, wurde mir von Herrn Prof. Dr. Fünfstück bestätigt.

Die betreffende Aetherlösung schied eine reichliche, weisse Krystallisation (A) ab, die abfiltrirt wurde. Dann wurde die Aetherlösung in einem Falle bis auf wenige Kubikcentimeter

[1]) Ann. Chem. 295, 268.

abdestillirt und so noch eine Krystallisation (B) erhalten, in den übrigen aber sofort mit einer wässrigen Lösung von Kaliumbicarbonat gewaschen, die letztere Lösung (C) getrennt und dann erst der Aether bis auf ein kleines Volumen abdestillirt, wodurch noch eine Krystallisation (D) erhalten wurde.

Die nähere Untersuchung dieser einzelnen Fractionen ergab, dass die Krystallisation A neben Atranorin eine neue Säure enthielt, für welche ich den Namen Thiophansäure in Vorschlag brachte. Zur Trennung derselben vom Atranorin diente eine verdünnte wässrige Lösung von Kalium- oder Natriumbicarbonat, in welcher sich die Thiophansäure löst, während das Atranorin ungelöst bleibt. Die durch Filtration getrennte Lösung wurde durch Salzsäure zersetzt und mit vielem Aether die Thiophansäure ausgeschüttelt.

Was ferner die Fraction B betrifft, so wurde dieselbe mit Strontianlösung behandelt. Dabei gingen die vorhandenen kleinen Mengen Atranorin und Thiophansäure in Lösung, die durch Uebersättigen mit Salzsäure und Ausäthern für sich gewonnen wurden. Die in Strontianlösung ungelöst gebliebene Partie wurde nun mit Aether behandelt, welcher eine indifferente Substanz, das Lecasterid, aufnahm und dann mit Salzsäure und Aether, welch letzterer alsdann die Lecasterinsäure und Roccellsäure aufnahm.

Einfacher werden diese Substanzen erhalten, wenn man die Aetherlösung, aus welcher sich das Atranorin und die Thiophansäure in der Hauptsache abgeschieden haben, mit einer wässrigen Lösung von Kaliumbicarbonat wäscht, diese Lösung (C) mit Salzsäure übersättigt und ausäthert. Bei der Destillation der letzteren Aetherlösung hinterbleibt dann ein weisser, krystallinischer Rückstand, welcher im Wesentlichen aus Lecasterinsäure und Roccellsäure besteht, jedoch die etwa noch vorhandenen kleinen Mengen Thiophansäure mit enthält. Andrerseits wird aus ersterer Aetherlösung bei der Destillation eine Krystallisation D erhalten, die aus Atranorin und Lecasterid besteht, welche durch wenig heissen Alkohol leicht getrennt werden können. In der Mutterlauge der Krystallisation D bleibt endlich ein grünes Harz gelöst, von dessen Untersuchung abgesehen wurde.

Atranorin.

Dasselbe wurde in der Hauptsache in der Fraction A erhalten und aus dieser rein dargestellt, während von der Reindarstellung desselben aus den Fractionen B und D, weil nicht lohnend, abgesehen wurde.

Nachdem das Atranorin in der obigen Weise von der Thiophansäure getrennt worden war, wurde es theils durch Umkrystallisiren aus heissem Eisessig gereinigt, theils durch Umkrystallisiren aus heissem Chloroform und späterem Zufügen von heissem Petroläther. Die Analyse, welche von dem so erhaltenen Atranorin ausgeführt wurde, ist schon Bd. 57, 282 angegeben.

Thiophansäure.

Die Trennung der Thiophansäure vom Atranorin kann durch Strontianwasser, besser noch durch eine verdünnte wässrige Lösung von Kalium- oder Natriumbicarbonat geschehen, wobei im ersteren Falle das thiophansaure Strontium ungelöst bleibt, im anderen dagegen das Atranorin. Von Lecasterinsäure lässt sich ferner die Thiophansäure leicht durch Aether trennen, worin sich letztere Säure ziemlich schwer, erstere aber ausnehmend leicht löst. Aus der Strontiumverbindung, sowie aus der Alkalilösung wird die Säure durch Salzsäure abgeschieden und mit vielem Aether ausgeschüttelt, welcher dieselbe dann bei der Destillation als schwefelgelben, krystallinischen Rückstand zurücklässt. In allen Fällen ist die Säure, um sie völlig rein zu erhalten, aus heissem Eisessig umzukrystallisiren. Sie enthält dann 1 Mol. Krystallwasser, während sie, wenn sie aus heissem Benzol krystallisirt, dann frei von Krystallwasser ist.

0,2115 Grm. aus Eisessig krystallisirter Substanz gaben bei 110° 0,0093 Grm. H_2O.

0,2022 Grm. Substanz gaben, bei 110° getrocknet, 0,3145 Grm. CO_2 und 0,0815 Grm. H_2O.

0,1995 Grm. Substanz, von einer anderen Darstellung und bei 110° getrocknet, gaben 0,3125 Grm. CO_2 und 0,0875 Grm. H_2O.

Mit Bezug auf das folgende Resultat der Molekulargewichtsbestimmung ergiebt sich nun für diese Säure die Formel $C_{12}H_8O_{12}$, oder wenn aus Eisessig krystallisirt $C_{12}H_8O_{12}+H_2O$.

	Berechnet für $C_{12}H_6O_{12}+H_2O$:	Gefunden:
H_2O	5,00	4,39 %.

	Berechnet für $C_{12}H_6O_{12}$:	Gefunden:	
C	42,10	42,41	42,66 %
H	1,75	1,71	2,08 „.

Die fragliche Molekulargewichtsbestimmung wurde nach dem Siedepunktsverfahren von Beckmann vorgenommen; dabei wurde bei 15 Grm. Benzol und 0,072 Grm. wasserfreier Substanz eine Siedepunktserhöhung von 0,036° beobachtet und bei 0,145 Grm. Substanz eine solche von 0,070°. Daraus folgt im ersteren Falle für $M = 356$, im zweiten $M = 368$, im Mittel also $M = 362$, während die Formel $C_{12}H_6O_{12}$ $M = 342$ ergiebt.

Die Thiophansäure hat also dieselbe empirische Formel wie die Mellithsäure; es ist recht gut möglich, dass jene ihr Vorkommen in der Natur urweltlicher Flechten verdankt Indess möchte ich hier beifügen, dass mehrere Versuche, welche eine Umlagerung der Thiophansäure in Mellithsäure bezweckten, erfolglos waren.

Die Thiophansäure bildet kleine glänzende, schwefelgelbe — daher ihr Name — Nadeln, welche sich sehr schwer in Aether oder Petroläther lösen, etwas leichter in heissem Alkohol und besonders in heissem Benzol, Chloroform und Eisessig. Aus Alkohol sowohl wie aus Eisessig krystallisirt dieselbe in seideglänzenden Nadeln mit 1 Mol. H_2O, aus Benzol frei von Krystallwasser und Benzol in kleinen, gelben Nadeln. Essigsäureanhydrid löst die Säure beim Erwärmen leicht; beim zweistündigen Kochen damit am Rückflusskühler findet keine Einwirkung statt und krystallisirt dann die Säure beim Erkalten unverändert, wasserfrei.

Die alkoholische Lösung der Thiophansäure reagirt deutlich sauer; sie giebt mit wenig Eisenchlorid eine grünlichschwarze, tintenartige Färbung, mit Chlorkalklösung anfänglich braunrothe Färbung, welche durch weiteren Zusatz von Chlorkalklösung in Gelb übergeht. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure von 1,7 spec. Gew. wird weder Jodalkyl gebildet, noch Orcin oder β-Orcin.

Der Schmelzpunkt der Thiophansäure wurde zu 242° bestimmt. Wird die Säure über ihren Schmelzpunkt im Glasrohr erhitzt, so zieht sich die Schmelze an den Glaswänden

zunächst empor, bräunt sich dann und stösst endlich einen weissen Rauch aus, welcher sich an den kalten Stellen des Gefässes zu einem weissen, undeutlich krystallinischen Beschlag verdichtet, der sich leicht in Alkohol löst und in dieser Lösung mit wenig Eisenchlorid eine grünlich-schwarze Färbung giebt, ähnlich der, welche das Brenzcatechin mit Eisenchlorid zeigt. Eine Prüfung dieses Beschlages auf Brenzcatechin fiel jedoch negativ aus.

Wird die Säure mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid unter Zusatz von frischgeschmolzenem essigsaurem Natrium 2 Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt, so erleidet sie keine Veränderung, ebenso beim Kochen mit absolutem Alkohol, der 4 Procent Salzsäure enthält. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Thiophansäure nahezu farblos; beim Erhitzen bis zum Kochen färbt sich diese Lösung kaum dunkel und bleibt beim Erkalten klar. Wird sie dagegen mit Jodwasserstoff nach dem Verfahren von Zeisel erhitzt, so wird die Säure unter Abscheidung von Jod in Thiophaninsäure (s. unten) übergeführt.

Wird die Thiophansäure mit der doppelten Menge Barythydrat und etwas Wasser gekocht, so bildet sich nur thiophansaurer Baryt, der sich als hellgelbes Pulver in der Lösung ablagert. Dagegen entsteht beim Schmelzen der Säure mit der sechsfachen Menge Kaliumhydroxyd und etwas Wasser zunächst eine weisse Masse; dann tritt Bräunung und schliesslich Schwärzung der Masse ein, während etwas Wasser überdestillirt. Die Schmelze löst sich leicht in Wasser und entbindet auf Zusatz von Salzsäure viel Kohlensäure, während sich eine schwarzbraune, flockige Masse abscheidet. Aether entzieht der mit Salzsäure übersättigten Lösung nur eine rothbraune, harzige Substanz in geringer Menge, sowie Spuren einer Substanz, welche sich aus der ersteren allmählich in kleinen weissen, kurzen Prismen abscheidet.

Salze der Thiophansäure. Die Thiophansäure bildet mit den Basen Salze, die zu dem Schlusse berechtigen, dass diese Säure zweibasisch ist. Die Salze der Säure mit den Erd- und schweren Metallen besitzen jedoch keine zur Untersuchung derselben besonders einladenden Eigenschaften.

Kaliumsalz. Dasselbe wird erhalten, wenn die Säure in einem kleinen Ueberschuss von kohlensaurem Kalium und genügend Wasser gelöst wird, worauf das Salz aus der filtrirten Lösung in schönen gelben Nadeln krystallisirt. Seine wässrige Lösung reagirt neutral.

0,2017 Grm. lufttrockner Substanz gaben bei 120° 0,0333 Grm. H_2O und beim Verbrennen etc. 0,0698 Grm. SO_4K_2.

0,221 Grm. lufttrockne Substanz gaben bei 120° 0,039 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{12}H_4O_{12}K_2+4H_2O$:	Gefunden:	
2K	15,42	15,55 %	—
$4H_2O$	17,70	16,51	17,64 %.

In meiner vorläufigen Mittheilung[1]) wurde der Kaliumgehalt dieses Salzes zu 16,94% und der Krystallwassergehalt zu 19,93% angegeben; doch scheint es, da das Salz damals aus concentrirter Lösung dargestellt worden war, nicht ganz frei von der kaliumcarbonathaltigen Mutterlauge gewesen zu sein. Die damals erhaltenen Werthe stimmen indess auch nicht auf die frühere Formel $C_{12}H_3O_{12}K_3 + 8H_2O$.

Baryumsalz wird durch Vermischen der wässrigen Lösung des Kaliumsalzes mit Chlorbaryumlösung erhalten. Es bildet einen gelben, gelatinösen, in Wasser unlöslichen Niederschlag, der an der Luft zu einer glänzenden, gelben Masse austrocknet.

0,369 Grm. lufttrockne Substanz gaben bei 120° 0,058 Grm. H_2O und beim Verbrennen etc. 0,143 Grm. SO_4Ba.

	Berechnet für $C_{12}H_4O_{12}Ba+5H_2O$:	Gefunden:
Ba	22,13	22,78 %
$5H_2O$	14,54	15,71 „.

Das Bleisalz, in alkoholischer Lösung des Kaliumsalzes durch Zusatz von alkoholischer Bleizuckerlösung erhalten, ist ein gelber, flockiger, amorpher Niederschlag, der nach dem Trocknen an der Luft zu einer unansehnlichen Masse austrocknet, welche jedoch Wasser enthält, das anscheinend bei 110° nicht vollständig entweicht.

0,2915 Grm. bei 110° getrocknetes Salz gaben beim Verbrennen 0,1555 Grm. SO_4Pb.

	Berechnet für $C_{12}H_4O_{12}Pb+H_2O$ (bei 110°):	Gefunden:
Pb	36,63	36,33 %.

Bei 110° verlor dieses Salz 7,08% Wasser.

[1]) Ber. **30**, 364.

Thiophaninsäure.

Diese Säure bildet sich bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure von 1,7 spec. Gew. binnen mehrstündigen Kochens. Dabei wird Jod abgeschieden und entsteht ein krystallinisches Pulver. Letzteres wird in heissem Eisessig gelöst, aus dem sich beim Erkalten die neue Säure abscheidet.

0,2037 Grm. lufttrockner Substanz gaben bei 120° 0,0142 Grm. H_2O.

0,1895 Grm. Substanz gaben, bei 120° getrocknet, 0,3395 Grm. CO_2 und 0,034 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{12}H_6O_9 + H_2O$:	Gefunden:
H_2O	5,76	6,97 %.
	Berechnet für $C_{12}H_6O_9$:	**Gefunden:**
C	48,97	48,85 %
H	2,04	1,99 „ .

Die Thiophaninsäure bildet hellgelbe Nadeln, welche sich schwer in Alkohol und Aether lösen und bei etwa 264° schmelzen. Zu Eisenchlorid verhält sich diese Substanz wie die anfängliche, aus welcher sich dieselbe offenbar nach der folgenden Gleichung bildet:

$$C_{12}H_6O_{12} + 6HJ = C_{12}H_6O_9 + 3H_2O + 6J.$$

Wegen Mangel an Substanz muss ich mich auf die vorstehenden Angaben beschränken.

Lecasterid.

Die Darstellung dieser Substanz aus der genannten Flechte ist oben angeben; aus der Lecasterinsäure wird sie ferner beim mehrstündigen Kochen mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid erhalten. Im letzteren Falle wird die Lösung in einem flachen Gefässe abgedunstet, der Rückstand in Aether gelöst und diese Lösung mit einer wässrigen Lösung von Kaliumbicarbonat gewaschen. Der dann getrennte Aether wird verdunstet, wobei das Lecasterid krystallisirt. Dasselbe wird, wie auch im ersteren Falle, durch Umlösen aus verdünntem Aceton gereinigt. Diese Substanz wurde vor der Analyse im Exsiccator getrocknet.

Aus der Flechte erhaltene Substanz:

0,1737 Grm. gaben 0,4115 Grm. CO_2 und 0,1496 Grm. H_2O.

Durch Essigsäureanhydrid aus der Säure erhalten:

0,1795 Grm. gaben 0,426 Grm. CO_2 und 0,1565 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{18}O_3$:	Gefunden:	
C	64,51	64,64	64,66 %
H	9,67	9,56	9,68 „ .

Das Lecasterid bildet farblose, tafelförmige Krystalle, welche bei 105° schmelzen und sich leicht in Aether, Aceton, Chloroform und namentlich leicht in Alkohol lösen. Die alkoholische Lösung reagirt neutral und giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Wird die Chloroformlösung mit Schwefelsäure von 1,7 spec. Gew. geschüttelt, so färbt sich letztere intensiv roth.

In kalter Sodalösung, sowie in Kaliumbicarbonatlösung löst sich das Lecasterid nicht auf; wird es aber damit erhitzt, so erfolgt Auflösung desselben, wobei es unter Wasseraufnahme in Lecasterinsäure übergeht:

$$C_{10}H_{18}O_3 + H_2O = C_{10}H_{20}O_4.$$

Lecasterinsäure.

Dieselbe begleitet das Lecasterid in fraglicher Flechte und wird aus demselben durch Einwirkung von Alkalien oder deren einfachen Carbonaten erhalten. In letzteren Fällen wird die Lösung mit Salzsäure übersättigt und durch Aether die organische Säure gewonnen.

Bei der Darstellung dieser Säure aus der Flechte selbst wird indess dieselbe mit Roccellsäure gemengt erhalten, welche letztere jedoch in der Hauptsache durch Auflösen des Gemenges in heissem Chloroform oder Eisessig abgeschieden werden kann, wobei die Roccellsäure im Wesentlichen auskrystallisirt, während die Lecasterinsäure in Lösung bleibt. Wird dann die Lösung in Eisessig mit heissem Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt, so scheidet sich alsdann die Lecasterinsäure, gemengt mit dem noch vorhandenen Rückhalt von Roccellsäure, ab. Wird nun dieses Gemenge in Ammoniak gelöst und mit Chlorbaryum fractionirt, so fällt zuerst roccellsaures Baryum, später lecasterinsaures Baryum aus und lässt sich so die Trennung der beiden Säuren ziemlich gut bewerkstelligen.

Zur völligen Reinigung wird dann die Säure in Aether gelöst, diese Lösung mit Thierkohle entfärbt, der Aether ab-

destillirt und nun der Rückstand in heissem Aceton aufgenommen. Wird diese heisse Lösung mit heissem Wasser bis zur beginnenden Trübung vermischt, so krystallisirt die Lecasterinsäure in hübschen, farblosen Blättern. Dieselben sind wasserfrei.

0,2102 Grm. im Exsiccator getrocknete Säure gaben 0,4495 Grm. CO_2 und 0,1845 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{20}O_4$:	Gefunden:
C	58,82	58,32 %
H	9,80	9,80 „.

Diese Formel findet eine befriedigende Bestätigung durch die Bestimmung des Molekulargewichts nach der Siedepunktsmethode von Beckmann. Bei Anwendung von 23,304 Grm. Chloroform und 0,088 Grm. Substanz betrug nämlich die Siedepunktserhöhung 0,058°, somit $M = 238$, bei Anwendung von 0,172 Grm. Substanz diese Erhöhung 0,116°, daher $M = 233$ und endlich für 0,264 Grm. Substanz 0,179°, mithin $M = 238$, im Mittel somit $M = 236$, während die obige Formel $M = 204$ verlangt.

Die Lecasterinsäure schmilzt bei 116° und erstarrt rasch beim Erkalten. Sie löst sich leicht in Aether, Alkohol, Aceton, Chloroform und heissem Eisessig, ziemlich leicht in kaltem Eisessig, nicht in Wasser. Ihre alkoholische Lösung röthet blaues Lackmuspapier, zeigt aber mit Eisenchlorid keine Färbung.

Wird diese Säure über ihren Schmelzpunkt hinaus erhitzt, so zersetzt sie sich, wobei sich ein fettartiger Geruch bemerkbar macht. Mit Jodwasserstoffsäure von 1,7 spec. Gew. bildet sie kein Jodalkyl; sie ist somit frei von jedem Alkyloxyd, aber auch frei von Hydroxyl, wenn nicht der beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid zur Lactonbildung erforderliche Wasserstoff einem Hydroxyl entnommen wurde.

Die Lecasterinsäure löst sich leicht in Kali- oder Natronlauge, einfach oder zweifach kohlensauren Alkalien, in Ammoniak und dessen Carbonaten und wird daraus durch Säuren in weissen Flocken gefällt. Die ammoniakalische Lösung giebt mit löslichen Baryt- und Strontiansalzen, mit Bleizuckerlösung und Silbersalpeter weisse Niederschläge.

Das Barytsalz wird als ein weisser, flockiger Niederschlag erhalten, wenn die ammoniakalische Lösung der Säure mit Chlorbaryumlösung vermischt wird. Der anfänglich sehr voluminöse Niederschlag wird bald dicht und anscheinend krystallinisch, bildet aber gleichwohl nach dem Trocknen an der Luft unansehnliche Massen. In heissem Wasser löst sich das Barytsalz sehr wenig.

0,3452 Grm. Substanz gaben, bei 130° getrocknet, 0,1552 Grm. SO_4Ba.

	Berechnet für $(C_{10}H_{19}O_4)_2Ba$:	Gefunden:
Ba	25,23	26,43 %.

Das Silbersalz, in analoger Art wie das vorstehende Salz erhalten, ist ein weisser, flockiger, amorpher Niederschlag, welcher sich sehr empfindlich gegen Licht zeigt.

0,379 Grm. im Exsiccator getrocknete Substanz gaben beim Verbrennen 0,1305 Grm. Ag.

	Berechnet für $C_{10}H_{19}O_4Ag$:	Gefunden:
Ag	34,72	34,43 %.

Aethylester. Wird das Silbersalz mit Alkohol und einem Ueberschuss von Jodäthyl bei gelinder Wärme behandelt, so bildet sich unter Abscheidung von Jodsilber der betreffende Ester, daneben aber auch eine kleine Menge der freien Säure, die, wenn der Ester an Aether übergeführt und dieser mit Kaliumbicarbonatlösung gewaschen wird, an diese übergeht. Die Aetherlösung hinterlässt dann bei ihrer Destillation den Ester der Lecasterinsäure als ein leichtbewegliches, gelbes Oel, leichtlöslich in Aether, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Wasser und Sodalösung. Der Ester besitzt einen schwachen ranzigen Geruch und scheint bei gewöhnlichem Luftdruck nicht unzersetzt zu destilliren. Bei der Behandlung mit rauchender Jodwasserstoffsäure wird unter Bildung von Jodäthyl Lecasterinsäure regenerirt.

0,182 Grm. Substanz gaben, im Exsiccator getrocknet, 0,4145 Grm. CO_2 und 0,162 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{19}O_4.C_2H_5$:	Gefunden:
C	62,07	62,06 %
H	10,34	9,89 „ .

Roccellsäure.

Die Trennung dieser Säure von der Lecasterinsäure wurde oben angegeben. Um fragliche Säure thunlichst rein zu er-

halten, kann man sie aus heissem Eisessig umkrystallisiren. Leider wurde das anfänglich reichliche Material bei den verschiedenen Reinigungsversuchen so weit reducirt, dass ich mich auf das angegebene Verfahren beschränken muss und dahin gestellt sein lasse, ob die Säure, wie sie erhalten, schon völlig rein war, da sie bei 127°—128° schmolz und auch nicht in schönen grösseren Blättchen krystallisirt war, sondern mikroskopisch kleine Blättchen bildete.

0,2125 Grm. Substanz gaben, bei 100° getrocknet, 0,525 Grm. CO_2 und 0,2025 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{17}H_{32}O_4$:	Gefunden:
C	68,00	67,38 %
H	10,66	10,58 „.

Das Barytsalz, durch Fällen der schwach erwärmten Lösung der Säure in Ammoniak mit Chlorbaryum dargestellt, bildete mikroskopisch kleine, in kaltem Wasser unlösliche Nadeln.

0,0742 Grm. Substanz gaben, bei 120° getrocknet, 0,0398 Grm. SO_4Ba.

	Berechnet für $C_{17}H_{30}O_4Ba$:	Gefunden:
Ba	31,49	31,48 %.

Urceolaria scruposa (L.) var. *vulgaris* Körber

wurde von mir bei Feuerbach auf Weinbergmauern gesammelt, wo sie bisweilen umfangreiche, dicke, aschgraue Krusten bildet, die sich namentlich mit Vorliebe zwischen den Mauersteinen, also in oder an den Mauerfugen entwickelt haben. Die Untersuchung dieser Flechte, welche ich schon vor mehreren Jahren vornahm, ergab eine Säure, welche ich damals für neu hielt und mit Bezug auf ihre angebliche Abstammung Sordidasäure nannte.[1]) Inzwischen habe ich aber die Art dieser Flechte mikroskopisch festgestellt und die Untersuchung derselben nach dem von mir jetzt gebräuchlichen Verfahren wiederholt.

Da sich aus dem Aether, der bei der Extraction der fraglichen Flechte erhalten wurde, nichts ausschied, so wurde diese Lösung sofort mit einer wässrigen Lösung von Kaliumbicarbonat ausgeschüttelt und diese Procedur wiederholt. Im

[1]) Ber. 30, 364.

ersteren Falle schied sich eine reichliche Krystallisation ab, im letzteren blieb die basische Lösung klar, da nur noch Spuren der fraglichen Säure rückständig waren. Die Aetherlösung wurde hierauf durch Destillation vom Aether befreit und so eine sehr kleine Menge einer in derben, weissen Nadeln krystallisirenden Substanz erhalten, welche nach dem Abspülen mit Alkohol und Umkrystallisiren aus heissem Eisessig bei 187° schmolz und Atranorin war. In dem Material, das zu einer anderen Jahreszeit gesammelt worden war, als das eben erwähnte, konnte indess kein Atranorin aufgefunden werden. Uebrigens betrug dessen Menge auch in dem ersteren Material nur Spuren, indem aus 600 Grm. Flechte nicht ganz 0,1 Grm. Atranorin erhalten werden konnte.

Was nun die basische Ausschüttlung betrifft, so wurde dieselbe mit Salzsäure übersättigt und die abgeschiedene Flechtensäure mit Aether aufgenommen, der bei seiner Destillation eine reichliche weisse Krystallisation hinterliess. Diesen Rückstand habe ich nun nicht wie früher in heissem Eisessig aufgenommen, sondern um einer etwa dadurch bewirkten Zersetzung[1]) vorzubeugen, denselben in heissem Aceton gelöst und dazu bis zur beginnenden Trübung heisses Wasser hinzugefügt. Beim Erkalten bildete sich dann auch eine reichliche Krystallisation, welche in allen Punkten mit Lecanorsäure übereinstimmte. Aus der Mutterlauge wurde noch mehr von dieser Säure erhalten. Von dieser Säure führe ich nachstehend die bei der revidirten Untersuchung erhaltenen Analysenwerthe an.

0,1753 Grm. lufttrockne Substanz gaben bei 100° 0,0092 Grm. H_2O.
0,2562 Grm. lufttrockne Substanz gaben bei 100° 0,013 Grm. H_2O.
0,212 Grm. Substanz gaben, bei 100° getrocknet, 0,4705 Grm. CO_2 und 0,0835 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{16}H_{14}O_7 + H_2O$:	Gefunden:
H_2O	5,35	5,24 5,07 %.
	Berechnet für $C_{16}H_{14}O_7$:	**Gefunden:**
C	60,37	60,52 %
H	4,40	4,37 „.

[1]) Dies. Journ. [2] 57, 265.

Bei der früher aus fraglicher Flechte erhaltenen und als Sordidasäure angesprochenen Säure wurde einerseits 59,12% C und 5,26% H erhalten und andrerseits der Schmelzp. dieser Säure zu 172° beobachtet. Die damalige Reinigung der Säure geschah durch Umkrystallisiren aus heissem Eisessig. Inzwischen konnte aber gezeigt werden, dass die Lecanorsäure bei der Behandlung mit heissem Eisessig sehr leicht in Orsellinsäure übergehen kann. Letztere Reaction hat auch früher, wenn auch nur partiell, stattgefunden, was sich sowohl aus den betreffenden analytischen Werthen, wie aus dem Schmelzpunkt ergiebt.

Das Resultat meiner Untersuchung dieser gewöhnlich nur Urceolaria scruposa genannten Flechte differirt wesentlich von dem, welches Weigelt[1]) bei der gleichbenannten Flechte erhielt; jedoch glaube ich, dass diese Differenz dadurch bedingt ist, dass Weigelt gar nicht die wirkliche Urceolaria scruposa untersuchte.

Urceolaria cretacea Massalongo
= *Urceolaria scruposa* var. *gypsacea* Körber

wurde schon von Zopf[2]) untersucht, welcher in derselben neben Atranorin und Zeorin Parmelialsäure (vergl. S. 473) fand.

Diese Flechte habe ich nun bei Brand (Vorarlberg) auf einer Mauer in einer Gesammtmenge von 160 Grm. gesammelt und in der früher angegebenen Weise mit Aether extrahirt. Dabei bildete sich eine geringe Abscheidung von weissen Kryställchen, welche sich auf Zusatz von weiteren Mengen Aether wieder lösten.

Die Aetherlösung verhielt sich zu Kaliumbicarbonatlösung genau so wie die bei voriger Flechte. Aus der entsäuerten Aetherlösung wurde bei der Destillation nur ein geringer Rückstand erhalten, der im Wesentlichen aus Wachssubstanz bestand. Atranorin war darin nicht enthalten und ebenso wenig Zeorin.

Die durch Kaliumbicarbonat aus der Aetherlösung bewirkte Abscheidung wurde mit Salzsäure zersetzt und die abgeschiedene Säure in Aether aufgenommen, welcher sie bei der

[1]) Dies. Journ. **106**, 193.
[2]) Ann. Chem. **295**, 281.

Destillation als einen weissen, krystallinischen Rückstand zurückliess. Dieser Rückstand wurde in heissem Aceton gelöst und zu dieser Lösung so viel heisses Wasser gebracht, dass eine bleibende Trübung entstand, worauf dann die Lösung zu einem farblosen Brei von zarten Krystallen erstarrte. Diese Säure erwies sich nun in jeder Beziehung mit Lecanorsäure übereinstimmend. Ich übergehe hier die vergleichenden Versuche und führe nur die Resultate an, welche ich bei der Analyse dieser Säure erhielt.

0,267 Grm. lufttrockne Substanz gaben 0,0135 Grm. H_2O.

0,2185 Grm. Substanz gaben, bei 100° getrocknet, 0,485 Grm. CO_2 und 0,0895 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{16}H_{14}O_7 + H_2O$:	Gefunden:
H_2O	5,35	5,05 %
	Berechnet für $C_{16}H_{14}O_7$:	Gefunden:
C	60,37	60,53 %
H	4,40	4,55 „ .

Die fragliche Flechte enthält somit keine neue Säure, sondern einzig und allein die längst bekannte Lecanorsäure.

Pertusaria communis (DC.) *β-variolosa* Wallr.
= *Pertusaria amara* = *Variolaria amara* Ach.

Von Alms[1]) wurde aus dieser auf Eichen und Buchen gewachsene Flechte eine bittere, Pikrolichenin genannte Substanz dargestellt, welche glänzende, farblose Krystalle bildete, sich leicht in Ammoniak und Kalilauge löste, etwas schwieriger in kohlensaurem Kali, und in alkoholischer Lösung sauer reagirte. A. Vogel[2]) untersuchte dann diese Substanz, die er aus auf Buchen gewachsener Flechte darstellte; derselbe bestätigte auch im Wesentlichen die Angaben Alms. Die von Vogel erhaltene Substanz bildete kleine, glänzende Rhombenoctaëder und gab bei den Analysen, welche von Wuth ausgeführt wurden, 55,70 % und 56,00 % C und 7,94 % und 7,63 % H, woraus für dieselbe die Formel n-$C_6H_5O_3$ abgeleitet wurde.

Ich habe nun diese Flechte, welche theils von Eichen auf der Hohenwarte bei Feuerbach stammte, theils von Eichen und Buchen im Gerlinger Walde zwischen Schloss Solitude

[1]) Ann. Chem. 1, 61.
[2]) Dies. Journ. 72, 272.

und Leonberg, nochmals untersucht, wobei in beiden Fällen unter sich übereinstimmende Resultate erhalten wurden, welche aber von den von Alms und Vogel erhaltenen wesentlich differiren.

Die bei der Extraction der Flechte erhaltene Aetherlösung wurde sofort mit einer wässrigen Lösung von Kaliumbicarbonat gewaschen und alsdann abdestillirt, wobei ein weisser, krystallinischer Rückstand (A) hinterblieb, der von einer grünen, harzigen Mutterlauge durchtränkt war, welche durch Erwärmen mit etwas Alkohol leicht beseitigt werden konnte. Dieser weisse Rückstand bestand aus drei neuen Substanzen, welche ich Pertusarin, bezw. Pertusaren und Pertusaridin nenne.

Andererseits wurde die Kaliumbicarbonatlösung mit Salzsäure übersättigt und sogleich mit Aether ausgeschüttelt, der bei der Destillation zwei Säuren als Rückstand (B) hinterliess, von welchen die eine mit der aus Protocetrarsäure erhältlichen Cetrarsäure übereinstimmt, die andere dagegen neu ist und Pertusarsäure genannt werden mag. Das Pikrolichenin von Alms und Vogel fand ich in dieser Flechte nicht, obgleich davon gegen 600 Grm. in Untersuchung genommen wurden und auch das Einsammeln derselben zu verschiedener Zeit, im Frühjahr und Sommer, stattfand.

Cetrarsäure.

Wird der Rückstand B mit schwachem Alkohol erwärmt, so bleibt die Cetrarsäure bis auf Spuren ungelöst und kann durch einmaliges Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol sofort rein erhalten werden.

0,1745 Grm. bei 100° getrockneter Säure gaben 0,3815 Grm. CO_2 und 0,061 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{26}H_{20}O_{12}$:	Gefunden:
C	59,54	59,62 %
H	3,81	3,88 „ .

Ich habe diese Säure mit der aus Protocetrarsäure dargestellten Cetrarsäure verglichen und zwischen beiden keinerlei Unterschied bemerken können.

Pertusarsäure

geht neben Spuren von Cetrarsäure in die Alkohollösung (siehe oben) über. Lässt man nun diese Lösung langsam verdunsten,

so erhält man das Gemenge oft hübsch krystallisirt. Wird dann dieses Gemisch mit ganz wenig Aether behandelt, so löst sich darin die Pertusarsäure rasch auf, während die Krystalle der Cetrarsäure nahezu intact und ungelöst bleiben. Auch durch Erwärmen mit Aceton lassen sich beide Säuren trennen, wobei der Rest der Cetrarsäure ungelöst bleibt. Die Aetherlösung ist sodann mit Thierkohle zu behandeln, wobei sie entbittert wird, hierauf bis auf ein kleines Volumen zu verdunsten und die in Krystallen erhaltene Säure, nachdem sie von der gelblichen Mutterlauge getrennt wurde, aus wenig heissem Aceton umzukrystallisiren.

Die Pertusarsäure krystallisirt wasserfrei und zeigt deshalb weder im Exsiccator noch bei 100° irgend einen Verlust.

0,210 Grm. bei 100° geschmolzene Substanz gaben 0,5205 Grm. CO_2 und 0,1715 Grm. H_2O.

0,2145 Grm. im Exsiccator getrocknete Substanz gaben 0,5330 Grm. CO_2 und 0,1745 Grm. H_2O.

0,1812 Grm. im Exsiccator getrocknete Substanz gaben 0,4480 Grm. CO_2 und 0,1515 Grm. H_2O.

Diese Resultate lassen es nun unentschieden, ob dieser Säure die Formel $C_{23}H_{36}O_6$ oder, was vielleicht wahrscheinlicher ist, $C_{24}H_{38}O_6$ zukommt.

Berechnet für $C_{23}H_{36}O_6$:		$C_{24}H_{38}O_6$:	Gefunden:		
C	67,67	68,24	67,59	67,76	67,43 %
H	8,82	9,06	9,07	9,04	9,28 „.

Bei der Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedepunktsmethode von Beckmann wurde für 24,51 Grm. Chloroform und 0,098 Grm. Substanz eine Siedepunktserhöhung von 0,035° beobachtet, bei 0,285 Grm. Substanz dagegen eine solche von 0,103°. Daraus folgt im ersteren Falle $M = 418$, im zweiten $M = 414$, während sich für die erstere Formel $M = 410$, für die zweite $M = 424$ ergiebt.

Die Pertusarsäure bildet kleine weisse, concentrisch gruppirte Nadeln oder schöne, anscheinend rhombische Blättchen und schmilzt bei 103°. Sie löst sich leicht in Aether, Alkohol, Aceton, Chloroform, Benzol, nicht in Wasser und ist, vollkommen rein, geschmacklos, verursacht jedoch allmählich im Schlund ein heftiges Kratzen. Dagegen schmeckt die nicht genügend gereinigte Säure eminent bitter und schmilzt dann auch weit unter 103°, oft gegen 80°. Die alkoholische Lösung

der Säure röthet blaues Lackmuspapier, giebt aber weder mit Eisenchlorid, noch mit Chlorkalklösung irgend welche Farbenreaction. In verdünnter Kalilauge löst sie sich leicht; concentrirte Kalilauge scheidet daraus das Kaliumsalz in weissen Flocken aus, das sich auf Zusatz von Wasser wieder löst. In ein- oder zweifach kohlensaurem Kalium löst sich die Pertusarsäure leicht und wird daraus, wie aus ihrer Ammoniaklösung, durch überschüssige Salzsäure in weissen, amorphen Flocken gefällt. Die ammoniakalische Lösung giebt mit Silbersalpeterlösung einen weissen, gelatinösen, in kaltem Wasser fast unlöslichen Niederschlag von pertusarsaurem Silber, das nach dem Trocknen an der Luft bräunliche Brocken bildet, welche wenig über 100° unter Zersetzung schmelzen.

0,307 Grm. im Exsiccator getrocknete Substanz gaben 0,0625 Grm. Ag.

Berechnet für	$C_{28}H_{35}O_6Ag$:	$C_{24}H_{37}O_6Ag$:	Gefunden:
Ag	20,88	20,41	20,76 %.

Die ammoniakalische Lösung giebt auch mit Chlorbaryum einen flockigen Niederschlag, der sich jedoch in reinem Wasser ziemlich löst, aus welchem Grunde von der Darstellung und Untersuchung dieser Verbindung abgesehen wurde.

Pertusarin.

Um dasselbe aus dem oben mit A bezeichneten Rückstand zu erhalten, empfiehlt es sich, denselben in heissem Chloroform zu lösen, worauf sich beim Erkalten Pertusaren und Pertusaridin bis auf kleine Mengen derselben ausscheiden, welche letzteren noch durch Zufügen von Petroläther zur Chloroformlösung in der Hauptsache gewonnen werden können. Die aus der nunmehrigen Lösung durch Verdunsten erhaltene Substanz wird durch Umkrystallisiren aus heissem Eisessig rein erhalten. Das Pertusarin enthält kein Krystallwasser.

0,1612 Grm. bei 100° getrocknete Substanz gaben 0,4825 Grm. CO_2 und 0,165 Grm. H_2O.

0,1872 Grm. bei 100° getrocknete Substanz gaben 0,563 Grm. CO_2 und 0,1855 Grm. H_2O.

0,0429 Grm. bei 100° getrocknete Substanz gaben 0,1289 Grm. CO_2 und 0,0438 Grm. H_2O.

0,1862 Grm. bei 100° getrocknete Substanz gaben 0,5573 Grm. CO_2 und 0,1925 Grm. H_2O.

Mit Bezug auf die folgende Molekulargewichtsbestimmung leite ich hieraus für das Pertusarin die Formel $C_{30}H_{50}O_2$ ab.

	Berechnet:	Gefunden:			
C	81,44	81,63	82,02	81,90	81,73 %
H	11,31	11,37	11,01	11,30	11,48 „.

Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedepunktsmethode von **Beckmann**: Angewandt

23,83 Grm. Chlorof. u. 0,070 Grm. Subst., Siedep.-Erhöhung 0,025°, $M = 429$,
„ „ „ „ 0,139 „ „ „ 0,050°, $M = 427$,
„ „ „ „ 0,201 „ „ „ 0,071°, $M = 439$,
24,09 „ „ „ 0,084 „ „ „ 0,030°, $M = 425$,
„ „ „ „ 0,175 „ „ „ 0,061°, $M = 436$,
„ „ „ „ 0,265 „ „ „ 0,091°, $M = 442$.

Im Mittel wurden also $M = 433$ gefunden, während sich für obige Formel $M = 442$ ergiebt.

Das Pertusarin bildet kleine, farblose, vollkommen geschmacklose Blättchen, welche bei 235° schmelzen. Wird es höher erhitzt, so destillirt es anscheinend unverändert über. Es löst sich schwer in Aether, Eisessig, Aceton und Alkohl, leicht in Chloroform, insbesondere beim Erwärmen, kaum in Petroläther oder Ligroïn, nicht in Wasser, Sodalösung, Kali- oder Natronlauge oder endlich in Ammoniak. Auch Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. wirkt selbst beim Kochen nicht darauf ein. Es reagirt in alkoholischer Lösung vollkommen neutral und giebt darin weder mit Eisenchlorid noch mit Chlorkalklösung irgend welche Färbung.

Pertusaren.

Dasselbe scheidet sich aus der Chloroformlösung (s. S. 504) beim Erkalten in kleinen Blättchen ab und wird zweckmässig durch Umkrystallisiren aus heissem Chloroform gereinigt. Es bildet weisse, atlasglänzende Blättchen, die bei 286° schmelzen. In höherer Temperatur vermag es anscheinend unverändert zu destilliren. In heissem Aether, Alkohol, Aceton, Eisessig löst es sich kaum, nicht in Ligroïn, Petroläther, Kalilauge, Ammoniak, Sodalösung, Schwefelsäure, concentrirter Salpetersäure. Dagegen löst es sich verhältnissmässig gut in heissem Chloroform. Die alkoholische Lösung reagirt neutral und giebt keine Färbung, sowohl mit Eisenchlorid, als mit Chlorkalklösung. Es enthält kein Krystallwasser.

0,1041 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,3325 Grm. CO_2 und 0,1152 Grm. H_2O.

Ferner gab die Molekulargewichtsbestimmung nach dem Siedepunktsverfahren von Beckmann für 22,83 Grm. Chloroform und 0,0845 Grm. Substanz eine Erhöhung des Siedepunkts von 0,016° und bei 0,1325 Grm. Substanz eine solche von 0,026°.

Hieraus leite ich nun für das Pertusarin die Formel $C_{60}H_{100}$ ab:

	Berechnet:	Gefunden:
C	87,81	87,11 %
H	12,19	12,29 „
M	820	847 816.

Das Pertusaren scheint zu dem Pertusarin in der Beziehung zu stehen, wie die folgende Gleichung zeigt:

$$2\,C_{30}H_{50}O_2 - 4\,O = C_{60}H_{100}.$$

Pertusaridin.

Wird das Rohpertusaren, welches bei der ersten Krystallisation (s. S. 504) resultirt, in heissem Chloroform gelöst, dazu etwa das doppelte Volumen Ligroïn gebracht, so scheidet sich das Pertusaren fast vollständig ab, während sich dann beim langsamen Verdunsten der Mutterlauge neben einigen Formen des Pertusarens schöne grosse, atlasglänzende Blätter bilden, welche durch Auslesen von dem Pertusaren leicht getrennt werden können und nach dem Umkrystallisiren aus Chloroform vollkommen reines Pertusaridin ergeben.

Das Pertusaridin gleicht in seinen Eigenschaften vielfach dem Pertusarin, es schmilzt bei 242° und sublimirt, über seinen Schmelzpunkt hinaus erhitzt, in weissen, aus kleinen Blättchen bestehenden Flocken. In dieser Beziehung gleicht es dem Caperidin, von dem es sich nur um den 20° niedriger gelegenen Schmelzpunkt unterscheidet. Ohne Zweifel besteht daher zwischen beiden Körpern ein naher Zusammenhang.

Die Menge von reinem Pertusaridin, welche ich aus fraglicher Flechte gewinnen konnte, war indess so gering, dass ich mich darüber auf die obigen Angaben beschränken muss.

Wenn wir nun die Resultate überblicken, welche bei der Pertusaria communis var. variolosa erhalten wurden, so könnte man versucht sein, anzunehmen, dass das Pikrolichenin von

Alms cetrarsäurehaltige Pertusarsäure gewesen sei. Weitere Versuche mit dieser Flechte werden vielleicht darüber Aufklärung bringen.

Indess möchte ich nicht unterlassen anzuführen, dass einige Lichenologen zwischen Varioloria amara = Pertusaria amara Ach. und Pertusaria communis unterscheiden und unter Anderem den bittern Geschmack der betreffenden Kruste als Unterscheidungsmerkmal anführen, allein die von mir gesammelte Flechte besass den bezeichneten Geschmack durchaus, sodass es befremdlich erscheinen muss, dass die Untersuchung kein Pikrolichenin ergab.

Thalloedema candidum (Webr.) Körber,

bei Brand (Vorarlberg) in einer Menge von 205 Grm. gesammelt, gab an Aether nur geringe Mengen von organischen Substanzen ab. Wurde die Aetherlösung mit einer wässrigen Lösung von Kaliumbicarbonat geschüttelt, so nahm Letztere Spuren einer Säure auf, die nach ihrer Krystallform und ihren Reactionen zu urtheilen, als Lecanorsäure anzusprechen wäre. Indess war es mir nicht möglich, aus der bezeichneten Menge Flechte so viel von fraglicher Säure zu erhalten, dass an derselben der Schmelzpunkt einwandsfrei bestimmt werden konnte. Unter diesen Umständen lasse ich es dahin gestellt sein, dass die in Rede stehende Säure wirklich Lecanorsäure war.

Baeomyces roseus (Pers.).

Diese Flechte wurde in erheblicher Menge in der Nähe von Stockheim (Württemberg), in kleinerer bei Brand (Vorarlberg) gesammelt. In beiden Fällen gab die Aetherlösung Spuren von zwei Säuren an die wässrige Kaliumbicarbonatlösung ab und hinterliess dann bei der Destillation einen röthlichweissen Rückstand in geringer Menge, der in heissem Eisessig gelöst, eine verhältnissmässig reichliche Menge von Wachssubstanz abschied.

Die Kaliumbicarbonatlösung, welche nun fragliche Säure enthielt, gab dieselbe nach dem Uebersättigen mit Salzsäure an Aether ab, welcher sie beim Verdunsten als weissen Rückstand zurückliess. Wurde dieser Rückstand in Alkohol gelöst, so fiel auf Zusatz von etwas Wasser die eine Säure in weissen

Flocken aus, während die andere Säure sich erst beim Verdunsten der Lösung im Exsiccator abschied und zwar in kleinen, gegen 180° schmelzenden, farblosen Nadeln, deren alkoholische Lösung blaues Lackmuspapier röthete und sich mit wenig Eisenchlorid blauviolett färbte.

Lecidea cineroatra Ach.

Diese auf Urgestein sich vorfindende alpine Flechte wurde von mir auf erratischen Felsblöcken bei Brand (Vorarlberg) in einer Gesammtmenge von 140 Grm. gesammelt. Bei der Aetherextraction wurde eine ziemlich grün gefärbte Lösung erhalten, welche mit Kaliumbicarbonat gewaschen, an diese zwei neue Körper abgab, während nun die Aetherlösung bei der Destillation einen grünen, schmierigen, von Wachssubstanz durchsetzten Rückstand ergab.

Aus der Kaliumbicarbonatlösung wurden die aufgenommenen Substanzen durch Salzsäure wieder abgeschieden und durch Aether extrahirt, welcher dann bei der Destillation einen fast weissen Rückstand gab, der im Wesentlichen aus zarten Nadeln bestand, zwischen denen blättrige Krystalle eingestreut waren. Wurde diese Masse in wenig heissem Alkohol gelöst und dazu bis zur beginnenden Trübung der Lösung heisses Wasser gebracht, so schied sich die eine Substanz, welche ich Lecidsäure nenne, vollständig ab, während aus der Mutterlauge beim Verdunsten derselben allmählich schöne Blättchen der anderen Substanz, von mir Lecidol genannt, auskrystallisirten.

Lecidsäure.

Durch einmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem heissem Alkohol wird diese Säure rein erhalten und bildet dann zarte, weisse Nadeln, welche wasserfrei sind und bei 147° schmelzen.

0,1962 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,479 Grm. CO_2 und 0,1295 Grm. H_2O.

0,214 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben nach Zeisel's Methode 0,1195 Grm. AgJ.

0,0935 Grm. Substanz, in 23,89 Grm. Chloroform gelöst, bewirkten eine Siedepunktserhöhung desselben von 0,033°.

Hieraus folgt für die Lecidsäure die Formel $C_{24}H_{30}O_6 = C_{23}H_{27}O_5 \cdot OCH_3$, welche

	verlangt:	Gefunden:
C	69,56	69,50 %
H	7,24	7,33 „
OCH_3	7,52	7,44 „
M	414	433.

Die Lecidsäure krystallisirt in haardünnen, langen Nadeln, so zwar, dass man das Gefäss, in dem die Krystallisation erfolgte, umkehren kann, ohne befürchten zu müssen, dass die Krystallmasse herausfällt. Sie löst sich sehr leicht in Aether, Aceton und Chloroform, nicht in Wasser. Ihre alkoholische Lösung röthet blaues Lackmuspapier und giebt mit Chlorkalklösung keine Färbung, mit wenig Eisenchlorid dagegen eine sehr schwache Färbung, welche einigermassen an die des Rauchtopases erinnert. In concentrirter Kalilauge löst sie sich zum Theil unter Bildung des Kaliumsalzes, das zum grösseren Theil ungelöst bleibt, aber sich auf Zusatz von Wasser vollständig löst. Salzsäure erzeugt in dieser Lösung milchige Trübung und schliesslich flockige Abscheidung der Säure. In Kaliumbicarbonatlösung löst sie sich wenig, indem sich die Krystalle der Säure allmählich in das Kaliumsalz verwandeln, welches nun in gelatinösen Formen suspendirt bleibt. Auch zu Ammoniak verhält es sich ganz ähnlich; die zarten Nadeln der Säure quellen zu hyalinen Massen auf, die bis zu einem gewissen Grade ungelöst bleiben, jedoch auf Zusatz von Wasser schliesslich in Lösung gehen.

Die Lecidsäure ist ohne Zweifel eine Aethersäure; ob sie dabei einbasisch oder zweibasisch, also $C_{21}H_{26}O_2\begin{cases}COOCH_3\\COOH\end{cases}$ oder $C_{20}H_{25}\begin{cases}COOCH_3\\(COOH)_2\end{cases}$ ist, konnte vorerst nicht entschieden werden. Bei der Behandlung der Säure mit concentrirter Jodwasserstoffsäure war die Säure $C_{23}H_{28}O_6$ zu erwarten. In der That wird dabei im Reactionsgefäss eine Säure erhalten, allein diese konnte zunächst nicht farblos und auch nicht krystallisirt erhalten werden, sondern nur als bräunliches Oel, so dass von der Untersuchung derselben vorerst abgesehen wurde.

Lecidol.

Dasselbe bleibt in der alkoholischen Mutterlauge bei der ersten Krystallisation der Lecidsäure gelöst und krystallisirt

daraus allmählich in schönen, farblosen Blättchen; es wird durch Umkrystallisiren aus wenig verdünntem heissem Alkohol vollkommen rein erhalten. Das Lecidol bildet kleine, farblose, atlasglänzende Blättchen, schmilzt bei 93°, löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Kalilauge, wenig in Natrium- und Kaliummonocarbonatlösung und Ammoniak, nicht in Wasser und Kaliumbicarbonatlösung. Dass es gleichwohl mittelst Kaliumbicarbonat gewonnen wurde, dürfte wohl auf die dasselbe begleitende Lecidsäure zurückzuführen sein. Die alkoholische Lösung des Lecidols reagirt neutral; sie giebt mit wenig Eisenchlorid eine prächtige, blauviolette Färbung, während wenig Chlorkalklösung die Lösung intensiv blau fluorescirend macht. In der kalischen Lösung erzeugt Salzsäure einen weissen, flockigen Niederschlag, der nach kurzer Zeit krystallinisch wird, in der ammoniakalischen eine flockige Fällung, die sich fast augenblicklich in mikroskopisch kleine Blättchen verwandelt.

Von der Ermittlung der Zusammensetzung etc. dieser Substanz, welche zweifellos ein Phenol ist, musste leider vorerst wegen Mangel an Substanz abgesehen werden.

Rhizocarpon geographicum (L.) DC. *f. lecanorinum* (Flörke) und *f. geronticum* Ach.

Die erstere Flechte wurde von Zopf[1]) schon untersucht und darin Rhizocarpsäure und Parellsäure (Psoromsäure nach Zopf) gefunden. Gleichzeitig hatte auch ich diese Flechte, welche ich in einer Gesammtmenge von 33 Grm. bei Feuerbach in den Weinbergen auf Randsteinen und Mauern sammeln konnte, in Untersuchung genommen, wobei ich zu denselben Resultaten kam, wie Zopf. Da jedoch dessen Mittheilung über Rhizocarpsäure mehrere Widersprüche enthält, so bemühte ich mich, grössere Mengen dieser Flechte anderweit zu erhalten, um das Wesen der fraglichen Säure näher kennen zu lernen, und so verdanke ich grössere Mengen fraglicher Flechte Herrn Schrader-Feuerbach, welcher sie in der Nähe von Hundseck bei Baden auf Granit sammelte, ferner Herrn Assistenzarzt Dr. Schreiber-Deggendorf, welcher sie auf dem

[1]) Ann. Chem. 284, 107.

Luisenberg (Böhmerwald) ebenfalls auf Granit sammelte, dann meinem Sohn, der sie auf dem Arber (Böhmerwald) und am Achensee (Tirol) sammelte und endlich habe ich dieselbe selbst noch in grösserer Menge bei Brand (Vorarlberg) aufgenommen. Im Ganzen brachte ich von dieser Flechte 520 Grm. zusammen.

Die zweite Form sammelte ich in geringer Menge in der Nähe von Brand.

Durchaus wurde nun ein Resultat erhalten, das mit dem bei der hiesigen Flechte erzielten übereinstimmte, nur wurde bei der Flechte vom Luisenberg, welche ich zuletzt in Untersuchung nahm, eine sehr kleine Menge einer anderen Säure erhalten, welche ich Rhizocarpinsäure nennen möchte. Wahrscheinlich war diese Säure auch in der Flechte von anderer Herkunft enthalten und wurde übersehen, da die betreffende Mutterlauge, welche diese Säure enthalten haben würde, nicht weiter berücksichtigt wurde.

In allen Fällen wurde diese Flechte mit Aether extrahirt, wobei sich aus der Lösung allmählich eine erhebliche Menge von feinen Nadeln ausschied, welche aus Parellsäure bestanden. Nach Entfernung dieser Krystalle wurde die Lösung mit einer frischbereiteten wässrigen Lösung von Kaliumbicarbonat gewaschen und dann bis auf ein kleines Volumen abdestillirt, worauf sich die Rhizocarpsäure in prächtigen Krystallen abschied, die von der bräunlichen, schmierigen Mutterlauge durch Absaugen event. auf Zusatz von wenig Alkohol getrennt werden konnten.

In die Kaliumbicarbonatlösung ging die Parellsäure über, sowie bei der Flechte vom Luisenberg auch die Rhizocarpinsäure, welche durch Uebersättigen mit Salzsäure und Ausschütteln mit Aether für sich erhalten wurden und als krystallinischer Rückstand bei der betreffenden Destillation zurückblieben. Da sich die Parellsäure in kaltem Alkohol sehr schwer, die Rhizocarpinsäure aber verhältnissmässig leicht löst, so bot auch die Trennung dieser Säuren keine besonderen Schwierigkeiten dar.

Rhizocarpsäure.

Diese schöne Flechtensäure wurde anscheinend zuerst von W. Knop[1]) in fraglicher Flechte gefunden, jedoch für Usnin-

[1]) Ann. Chem. 49, 124.

säure gehalten, bis später Zopf die Eigenthümlichkeit dieser Säure nachwies.

Die Darstellung dieser Säure in nahezu reiner Form ist oben angegeben worden; durch einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol wird dieselbe vollkommen rein erhalten und bildet nun schöne gelbe, oft lange Prismen, welche wasserfrei sind und bei 177°—178° schmelzen. Die Zusammensetzung dieser Säure entspricht nach Zopf entweder der Formel $C_{13}H_{20}O_3$, die aber ganz unwahrscheinlich ist, oder $C_{26}H_{20}O_6$, wonach dann die Rhizocarpsäure Resorcyläthylpulvinsäure sein soll. Da indess die Rhizocarpsäure in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid keine Färbung, sowie mit Chloroform und Alkali nicht die bekannte Fluorescenz giebt, so würde letztere Annahme bezw. Formel ebenfalls unwahrscheinlich sein. In der That führte auch meine Untersuchung dieser Säure zu einer anderen Formel derselben, nämlich zu $C_{28}H_{22}O_7 = C_{24}H_{16}O_3\begin{cases}COOH\\COOC_2H_5\end{cases}$.

0,210 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,550 Grm. CO_2 und 0,089 Grm. H_2O.

0,200 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben nach Zeisel's Methode 0,102 Grm. AgJ.

0,130 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,3405 Grm. CO_2 und 0,056 Grm. H_2O.

0,200 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben nach Zeisel's Methode 0,096 Grm. AgJ.

0,203 Grm. im Exsiccator getrocknete Substanz gaben 0,535 Grm. CO_2 und 0,0875 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_{28}H_{22}O_7 = C_{26}H_{17}O_6(OC_2H_5)$:		Gefunden von Hesse			Zopf
C	71,48	71,42	71,43	71,87	72,59 %
H	4,68	4,70	4,77	4,73	4,99 „
OC_2H_5	9,57	9,76	9,19	—	—.

Die Rhizocarpsäure löst sich ziemlich leicht in heissem Alkohol und Aceton, schwieriger in Aether und krystallisirt daraus beim Erkalten in schönen Prismen. In Chloroform und Benzol löst sie sich leicht. In Kaliumbicarbonatlösung geht sie schwer über; dabei überziehen sich die Krystalle mit einer Schicht von rhizocarpsaurem Kalium, das in Kaliumbicarbonatlösung nahezu unlöslich ist. Das Gleiche findet statt

bei Anwendung von Kaliummonocarbonat. Wird aber die Säure mit letzterer Lösung erwärmt, so verwandelt sich die Säure rasch in ihr Kaliumsalz, wobei aber auch eine theilweise Zersetzung derselben stattfindet. Man erhält jedoch das Kaliumsalz vollkommen rein und ohne jede Zersetzung der Säure, wenn die ätherische Lösung dieser Säure mit einer concentrirten wässrigen Lösung von Kaliummonocarbonat geschüttelt wird, wobei sich das Kaliumsalz in kleinen gelben Nadeln abscheidet, welche nach dem Abspülen mit wenig kaltem Wasser vollkommen rein erhalten werden. Fragliches Salz löst sich ziemlich leicht in Wasser, womit es eine neutral reagirende Lösung liefert.

0,098 Grm. lufttrockner Substanz gaben bei 100° 0,0033 Grm. H_2O und dann beim Verbrennen etc. 0,0164 Grm. SO_4K_2.

Berechnet für $C_{28}H_{21}O_7K + H_2O$:		Gefunden:
K	7,45	7,52 %
H_2O	3,40	3,36 „.

Wird die wässrige Lösung des Kaliumsalzes mit etwas kohlensaurem Kalium versetzt und dann gekocht, so geht die Säure in Norrhizocarpsäure über. Das betreffende Kaliumsalz erhält man am einfachsten, wenn die Rhizocarpsäure in einem Ueberschuss von einfach kohlensaurem Kalium gelöst und die Lösung bei etwa 85° wiederholt abgedunstet wird. Dabei bleibt ein schön gelber, strahliger Rückstand zurück, aus welchem das überschüssige Kaliummonocarbonat leicht durch Zufügen von etwas Wasser und Absaugen der Lösung beseitigt werden kann. Durch Umkrystallisiren aus wenig heissem Wasser wird dann das Salz vollkommen rein erhalten und bildet nun prächtige, goldglänzende, lange Nadeln, welche Krystallwasser enthalten, das bei 120° entweicht, wobei die Krystalle ihren Glanz verlieren.

0,2458 Grm. lufttrockner Substanz gaben bei 120° 0,0365 Grm. H_2O und beim Verbrennen etc. 0,0718 Grm. SO_4K_2.

0,132 Grm. lufttrockner Substanz gaben bei 120° 0,0195 Grm. H_2O, indess bei der Behandlung nach dem Verfahren von Zeisel keine Spur AgJ.

Das norrhizocarpsaure Kalium ist somit nach der Formel $C_{28}H_{16}O_3(COOK)_2 + 5\,H_2O$ zusammengesetzt.

	Berechnet:	Gefunden:	
K	12,88	13,14 %	—
$5H_2O$	14,79	14,84	14,77 %

Die Zersetzung der Rhizocarpsäure findet nach folgender Gleichung statt:

$$C_{24}H_{16}O_3\begin{cases}COOH\\COOC_2H_5\end{cases} + H_2O = C_2H_5.OH + C_{24}H_{16}O_3(COOH)_2.$$

Aus dem norrhizocarpsauren Kalium erhält man die Norrhizocarpsäure selbst, wenn dasselbe mit Salzsäure übersättigt und die milchig abgeschiedene Säure mit Aether extrahirt wird. Nachdem die ätherische Lösung noch mit Wasser gewaschen worden ist, hinterlässt sie bei der Destillation einen gelben Rückstand, der zunächst eine ölige Masse ist, welche sich aber nach kurzer Zeit in kleine, concentrisch gruppirte, intensiv gelbe Nädelchen umsetzt, die bei 92° schmelzen.

0,1458 Grm. bei 90° getrockneter Substanz gaben 0,3805 Grm. CO_2 und 0,0645 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{26}H_{18}O_7$:	Gefunden:
C	70,58	71,17 %
H	40,07	4,84 „.

Die Norrhizocarpsäure löst sich leicht in Aether, Alkohol und Aceton, sowie in verdünnter wässriger Natrium- und Kaliumbicarbonatlösung und röthet in alkoholischer Lösung blaues Lackmuspapier, giebt aber mit wenig Eisenchlorid ebenfalls keine Färbung.

Obgleich sich die Rhizocarpsäure als äusserst schwache Säure erwiesen hat, so lässt sie sich doch leicht esterificiren, wenn die alkoholische kochende Lösung derselben mit etwas Salzsäure versetzt wird. Nach 6stündigem Kochen am Rückflusskühler ist die Reaction bei Anwendung von 1 Grm. Säure, 25 Ccm. absolutem Alkohol und 3 Tropfen rauchender Salzsäure beendet. Die Lösung bleibt alsdann beim Erkalten zunächst klar; nach Berührung derselben mit einem Glasstab gesteht sie sofort zu einem dichten Magma, das aus zarten, langen, seideglänzenden, gelben Nadeln besteht, welche bei 159° schmelzen.

0,195 Grm. im Exsiccator getrocknete Substanz gaben 0,521 Grm. CO_2 und 0,0915 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{30}H_{26}O_7 = C_{24}H_{16}O_3.(COOC_2H_5)_2$:	Gefunden:
C	72,28	72,86 %
H	5,22	5,21 „.

Der Norrhizocarpsäurediäthylester, denn als solcher ist diese Verbindung anzusprechen, löst sich leicht in Aether, Alkohol, Benzol und Chloroform, nicht in Sodalösung, wird aber von letzterer beim Erwärmen bald verändert und der Reihe nach in Norrhizocarpsäuremonäthylester oder Aethylnorrhizocarpsäure, d. i. Rhizocarpsäure, und endlich in Norrhizocarpsäure übergeführt.

Verhalten der Rhizocarpsäure zu Essigsäureanhydrid.

Zopf[1]) sagt, dass sich die fragliche Säure bei $1^1/_2$stündigem Kochen mit wenig Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler in Aethylpulvinsäure verwandle, die beim Kochen mit weiteren Mengen Essigsäureanhydrid in Acetyläthylpulvinsäure übergehe. Bei einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid entstehe dagegen Pulvinsäureanhydrid und ein weisser, bei 88° schmelzender Körper. Später[2]) erhielt derselbe bei 1stündigem Kochen mit wenig Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler ein Gemenge von Pulvinsäureanhydrid, Aethylpulvinsäure und einen weisslichen nicht näher untersuchten Körper. Zopf[2]) fährt dann fort: „dieses Resultat stimmt mit dem früheren überein, unterscheidet sich aber dadurch, dass bei anscheinend genau demselben Verfahren nur Pulvinsäureanhydrid und ein weisser Körper erhalten wurde, bei Anwendung von viel Essigsäureanhydrid aber ausschliesslich Aethylpulvinsäure". Um also aus Rhizocarpsäure nur Aethylpulvinsäure zu erhalten, würde das eine Mal wenig, das andere Mal viel Essigsäureanhydrid zu nehmen sein.

In meinen bezüglichen Versuchen habe ich nun verhältnissmässig viel Essigsäureanhydrid angewandt und zwar wurden 0,6 Grm. Säure mit ca. 15 Ccm. Essigsäureanhydrid 6 Stunden lang im Sandbade auf 85° erhitzt und hierauf die Lösung in einem flachen Gefäss bis auf ein geringes Volumen abgedunstet. Dabei schied sich eine aus schönen gelben Blättchen bestehende Krystallisation aus, welche sich für kurze Zeit nicht in Kaliummonocarbonat löste und bei 168° schmolz. In Chloroform und Benzol löste sich diese Substanz leicht, weniger leicht dagegen in Aether und Alkohol.

[1]) Ann. Chem. 284, 116. [2]) Das. 295, 236.

0,1675 Grm. im Exsiccator getrockneter Substanz gab 0,4325 Grm. CO_2 und 0,0695 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{28}H_{21}(C_2H_3O)O_7$:	Gefunden:
C	70,31	70,36 %
H	4,68	4,61 „ .

Wurde diese Verbindung oder die Rhizocarpsäure oder endlich die Norrhizocarpsäure bei gleichem Verhältniss wie oben mit Essigsäureanhydrid 1—1,5 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht, so resultirte in allen Fällen nur eine krystallisirbare Substanz, welche sich, nachdem das überschüssige Essigsäureanhydrid zum grösseren Theil verjagt war, in kleinen, gelben Nadeln ausschied, bei 221°—222° schmolz und Pulvinsäureanhydrid war.

0,138 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,3735 Grm. CO_2 und 0,0435 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{10}O_4$:	Gefunden:
C	74,48	73,81 %
H	3,44	3,50 „ .

Dass nun in dieser Substanz thatsächlich Pulvinsäureanhydrid vorlag, liess sich leicht dadurch nachweisen, dass dieselbe, mit absolutem Alkohol am Rückflusskühler gekocht, nach kurzer Zeit in Aethylpulvinsäure (Schmelzpunkt 128°) überging, und dass diese bei zweistündigem Kochen mit Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler vollständig in Acetyläthylpulvinsäure übergeführt werden konnte, welche in Form weisser, seideglänzender, zarter, bei 143° schmelzender Nadeln erhalten wurde. Aber ebenso wenig wie Methylpulvinsäure (Vulpinsäure) lässt sich Aethylpulvinsäure beim Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid in Pulvinsäureanhydrid überführen; es kann daher Aethylpulvinsäure nicht der eine integrirende Theil der Rhizocarpsäure sein. Gleichwohl wurde aber Aethylpulvinsäure neben unzersetzter Rhizocarpsäure und einer gelben, amorphen, in Aether leicht löslichen Substanz erhalten, als 1 Theil Rhizocarpsäure mit 4 Thln. Barythydrat und 50 Thln. Wasser etwa 10 Minuten lang gekocht wurde.

Es sind somit noch weitere Versuche nöthig, um die Umwandlung der Rhizocarpsäure in Pulvinsäureanhydrid, bezw. in Aethylpulvinsäure erklären zu können.

Rhizocarpinsäure.

Bei der Behandlung der Aetherlösung mit Kaliumbicarbonat gehen ausser Spuren von Rhizocarpsäure bisweilen kleine Mengen einer ihr ähnlichen Säure über (s. oben), die ich Rhizocarpinsäure zu nennen vorschlage. Aus dieser Lösung werden zunächst die Säuren, darunter hauptsächlich Parellsäure, in bekannter Weise dargestellt und dieselben in der geringsten Menge heissen Weingeistes gelöst, aus welchem dann beim Erkalten die Parellsäure bis auf einen sehr kleinen Rest krystallisirt. Die Mutterlauge davon wird verdunstet und der Rückstand mit etwas kaltem Aether behandelt, dieser alsdann mit Kaliumbicarbonatlösung gewaschen, der nun die Rhizocarpinsäure aufnimmt, während die kleinen Mengen von vorhandener Rhizocarpsäure bis auf minimale Spuren gelöst bleiben. Die aus der nunmehrigen Kaliumbicarbonatlösung durch Salzsäure und Aether abgeschiedene und durch Destillation der letzteren Lösung gewonnene Säure wird durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol rein erhalten.

Die Rhizocarpinsäure bildet schöne, gelbe, platte Nadeln, welche namentlich aus Aether in beträchtlicher Länge erhalten werden. Dieselbe schmilzt bei 156° und erstarrt beim Erkalten amorph. In Kaliumbicarbonatlösung löst sie sich leicht, wodurch sie sich ganz besonders von der Rhizocarpsäure unterscheidet.

Wegen Mangel an Material, das zudem erst in letzter Stunde gefunden wurde, muss ich mich leider auf die vorliegenden Angaben beschränken.

Parellsäure.

Diese Säure, welcher wir schon bei verschiedenen Flechten begegnet sind, findet sich in vorbezeichneten beiden Formen der geographischen Flechte in ansehnlicher Menge vor. Die Parellsäure wurde von Schunck[1]) in der Lecanora parella, jetzt Ochrolechia (Mass.) pallescens (Körber) γ parella (L) genannt, entdeckt und nach $C_{21}H_{14}O_9$ (bei 100°) zusammengesetzt gefunden. Gerhardt[2]) nahm dafür dann die Formel

[1]) Ann. Chem. 54, 274.
[2]) Traité de chimie 3, 804.

$C_9H_6O_4$ an und glaubte diese Säure in Beziehung zur Lecanorsäure bringen zu dürfen. Spica[1]) fand dann diese Säure in Placodium crassum (Hudson) = Placodium crassum (Körber) var. caespitosum (Schaerer), hielt sie aber für neu und nannte sie Psoromsäure. Er fand sie nach $C_{20}H_{14}O_9$ zusammengesetzt, während ihr Silbersalz $C_{20}H_{15}O_{10}Ag$ sein sollte. Zopf[2]) fand endlich die „Psoromsäure" in der vorliegenden Flechte (Rh. geogr. lecanorinum) und setzte mich dadurch in die Lage, dieselbe näher ansehen zu können. Zopf wies übrigens diese Säure noch in anderen Flechten nach und beschrieb sie zudem unter dem neuen Namen „Squamarsäure".[3]) Die Squamarsäure sollte sich ganz gleich verhalten wie die Psoromsäure, mit Ausnahme, dass sie mit Aetzalkalien keine rothen Salze bilde wie diese. Da meine Untersuchung der reinen „Psoromsäure" ergeben hat, dass sie mit Aetzalkalien ebenfalls keine rothen Salze bildet, so würde a priori dieses Unterscheidungsmerkmal,[4]) das Zopf zum Nachweis (!) in mehreren Flechten benutzte, hinfällig sein. Aber auch die Zeorsäure von Zopf[5]) scheint, wie oben schon angedeutet, nichts anderes als Parellsäure zu sein.

Somit sind Parellsäure, Psoromsäure, Squamarsäure und wahrscheinlich auch Zeorsäure identisch und da die Bezeichnung Parellsäure für fragliche Säure seit mehr als 50 Jahren gebräuchlich ist, auch gegen diese in keiner Weise etwas eingewendet werden kann, so wird dieser Name dafür auch ferner beizubehalten, die anderen Namen aber zu streichen sein.

Die Darstellung der Parellsäure und ihre Trennung von der Rhizocarpinsäure wurde schon oben angegeben. Wir begegneten dieser Säure schon früher bei einigen anderen Flechten, nämlich bei Roccella tinctoria, Darbishirella gracillima und Cladonia pyxidata. Wegen der beiden letzten Flechten mag noch angeführt werden, dass bei diesen die Parellsäure der betreffenden Aetherlösung durch Kaliumbicarbonat entzogen und aus letzterer Lösung in bekannter Weise dargestellt wurde. Die Trennung der Parellsäure von Roccell- und Oxyroccellsäure

---

[1]) Gazetta chimica **12**, 431.
[2]) Ann. Chem. **284**, 129. [3]) Das. **297**, 284. [4]) Das. **295**, 226.
[5]) Ann. Chem. **295**, 266.

wurde Bd. 57,270 schon angeführt. Weiter treffen wir diese Säure noch unten bei Rhizocarpon geographicum f. contignum und Pulveraria latebrarum an, wo auch die Trennung von den dieselbe begleitenden Substanzen angegeben ist. Um die Parellsäure vollkommen rein zu erhalten, empfiehlt sich, dieselbe nach vorheriger Krystallisation aus kochendem Alkohol aus kochendem Eisessig umzukrystallisiren.

Was nun die Formel der Parellsäure betrifft, so stellte Schunck dafür $C_{21}H_{14}O_9$ (bei 100°) auf, Spica, dem die Identität seiner Säure mit Parellsäure unbekannt blieb, $C_{20}H_{14}O_9$, während sie in den betreffenden Salzen als $C_{20}H_{16}O_{10}$ figuriren sollte. Die Parellsäure würde daher im freien Zustande ein Lacton sein. Die bezügliche Frage habe ich in meiner vorläufigen Mittheilung[1]) noch offen lassen müssen. Inzwischen hat sich aber ergeben, dass die Parellsäure nach $C_{21}H_{16}O_9$ zusammengesetzt und dass sie in derselben Form auch in ihren Salzen enthalten ist.

Die Parellsäure krystallisirt aus heissem Alkohol oder Eisessig mit Krystallwasser und zwar beträgt der betreffende Gehalt bei der aus mässig verdünntem Alkohol erhaltenen Säure nach meinen bisherigen Beobachtungen stets 1 Mol. H_2O, während derselbe bei der aus Eisessig krystallisirten bisweilen 3 Mol. H_2O beträgt. Die Bedingungen, unter welchen der letztere Krystallwassergehalt zu gewärtigen ist, konnten noch nicht ermittelt werden.

A. Verbindung mit 1 Mol. H_2O.

Säure aus Rhizocarpon geographicum:

0,1904 Grm. lufttrockne, aus Alkohol krystallisirter Substanz gaben bei 100° 0,0092 Grm. H_2O.

0,4495 Grm. lufttrockne, aus Eisessig krystallisirte Substanz gaben bei 100° 0,0215 Grm. H_2O.

Säure aus Roccella tinctoria:

0,296 Grm. lufttrockne, aus Alkohol krystallisirte Substanz gaben bei 100° 0,0135 Grm. H_2O.

B. Verbindung mit 3 Mol. H_2O (aus heissem Eisessig erhalten).

Säure aus Rhizocarpon geographicum:

0,4205 Grm. lufttrockne Substanz gaben bei 100° 0,0525 Grm. H_2O.

[1]) Ber. 30, 363.

Säure aus Pulveraria latebrarum:

0,221 Grm. lufttrockne Substanz gaben bei 100° 0,0255 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_{21}H_{16}O_9 + H_2O$:		$+3H_2O$:	Gefunden A.			B.	
H_2O	4,18	11,59	4,83	4,80	456	12,43	11,54 %

Zur Verbrennung diente die bei 100° getrocknete Substanz.

Säure aus Rhizocarpon geographicum:

1. 0,1802 Grm. geben 0,4015 Grm. CO_2 und 0,0595 Grm. H_2O.
2. 0,233 „ „ 0,522 „ CO_2 „ 0,0835 „ H_2O.
   0,289 „ „ nach Zeisel's Methode 0,1635 Grm. AgJ.

Säure aus Roccella tinctoria:

0,190 Grm. gaben 0,4205 Grm. CO_2 und 0,0675 Grm. H_2O.

Säure aus Pulveraria latebrarum:

0,1885 Grm. gaben 0,4185 Grm. CO_2 und 0,0675 Grm. H_2O.

Daraus leite ich nun die Formel $C_{21}H_{16}O_9 = C_{20}H_{12}O_8(OCH_3)$ für diese Säure ab.

Berechnet:		Gefunden: Hesse				Schunck	
		1.	2.	3.	4.		
C	61,16	60,76	61,10	60,36	60,54	59,85[1])	60,99
H	3,88	3,67	3,97	3,88	3,97	3,36	3,42
OCH_3	7,52	—	7,48	—	—	—	—.

Die Parellsäure wird bei 100° wasserfrei und schmilzt dann bei 262°—265° unter Dunkelfärbung und vollständiger Zersetzung. Sie löst sich schwer in kaltem Aether, Alkohol, Aceton und Chloroform und namentlich sehr schwer in kaltem Eisessig und Benzol, ziemlich leicht aber, mit Ausnahme von Aether und Benzol, beim Ermärmen in diesen Lösungsmitteln und krystallisirt daraus dann beim Erkalten in zarten Nadeln. Jedoch bilden sich auch bisweilen bei der Krystallisation der Säure aus Eisessig etwas derbere Prismen. Die alkoholische Lösung der Parellsäure röthet blaues Lackmuspapier, giebt mit wenig Eisenchlorid eine dunkelbraunrothe Färbung und schmeckt sehr bitter, während die feste Säure erst beim Kauen intensiv bitter schmeckt. Mit Chlorkalk färbt sich die alkoholische Parellsäurelösung nicht. In verdünnter Kalilauge, wenn diese nicht im Ueberschuss genommen wird, löst sich die Parellsäure farblos und Säuren erzeugen darin einen gela-

[1]) Die von Schunck dazu verwendete Säure war anscheinend noch nicht rein, sie war aus dem alkoholischen Auszug der Flechte dargestellt.

tinösen Niederschlag. Bei einem Ueberschuss von Kalilauge wird aber sofort eine gelbe Lösung erhalten. In ganz concentrirter Kalilauge quillt die Säure zu weissen, amorphen Massen auf, die sich auf Zusatz von Wasser alsbald mit gelber Farbe lösen. Beim Erhitzen mit Kalilauge färbt sich diese Masse sofort gelb und bald braunroth, jedoch ohne Ausscheidung von Krystallen. In wässriger Lösung von Kaliummonocarbonat löst sich die Parellsäure zunächst farblos; bald aber wird diese Lösung, namentlich beim Erwärmen und wenn die Luft darauf einwirken kann, gelb und schliesslich dunkelbraun und es scheiden sich, wenn die Lösung bei gelinder Temperatur concentrirt wird, schliesslich stark glänzende Krystalle eines Kaliumsalzes aus. Wird sodann die Lösung sammt den darin entstandenen Krystallen mit überschüssiger Salzsäure behandelt und mit Aether extrahirt, so hinterlässt nun letzterer bei seiner Destillation einen braunrothen, amorphen Rückstand, in welchem sich allmählich farblose Krystalle bilden. Die gleiche Reaction findet statt und zwar ziemlich glatt, wenn das Erhitzen der Parellsäure bei Luftabschluss vor sich geht (s. unten).

In der wässrigen Lösung von Kaliumbicarbonat löst sich die Parellsäure zunächst ebenfalls farblos; später färbt sich diese Lösung jedoch gelb, dann mehr und mehr dunkler und schliesslich braun. Gleichwohl ist hierbei die Zersetzung der Parellsäure meist eine geringe. Ammoniak, in kleinem Ueberschuss angewandt, löst die Säure weniger rasch als Kalilauge; die Lösung ist anfänglich farblos, wird aber später ebenfalls gelb. Ein grösserer Ueberschuss von Ammoniak löst dagegen sofort die Säure mit gelber Farbe, die allmählich in Braun übergeht. In der frisch bereiteten ammoniakalischen Lösung erzeugt Chlorbaryum einen gelatinösen Niederschlag, der vollkommen amorph ist und auch so bleibt. Wird dieser Niederschlag mit Barytwasser versetzt, so färbt sich letzteres gelb, und wenn nun erhitzt wird, so löst sich dieser Niederschlag mit gelber Farbe auf. Allein sehr bald, bisweilen schon während des Auflösens, scheidet sich kohlensaurer Baryt ab, namentlich rasch beim Kochen. Diese Reaction lässt sich nun auch direct ausführen. Wird nämlich Parellsäure mit Barythydrat, in Wasser gelöst, übergossen, so färbt sich dieselbe

alsbald gelb, indem sich parellsaurer Baryt bildet, der sich nun beim Kochen zum Theil löst, bis die Abscheidung von kohlensauren Baryt beginnt, die sich sowohl auf den noch ungelösten parellsauren Baryt erstreckt, wie auf den gelösten.

0,586 Grm. Säure (mit 1 Mol. H_2O) gaben dabei eine Menge von Baryumcarbonat, welche nach dem Befeuchten mit Schwefelsäure 0,3085 Grm. $SO_4Ba = 52{,}7\,\%$ lieferte. Würde bei diesem Vorgang aus der Parellsäure 1 Mol. CO_2 entstanden sein, so würden sich dann $54{,}1\,\%$ SO_4Ba ergeben. Somit wird aus der Parellsäure bei diesem Process thatsächlich 1 Mol. CO_2 abgespalten.

Wird die Parellsäure mit einem Ueberschuss von absolutem Alkohol 6 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht, so wird sie dabei nicht im geringsten verändert. Bringt man aber ein paar Tropfen Salzsäure hinzu, so erleidet sie während dieser Zeit eine theilweise Veränderung, ohne dass dabei ein Ester dieser Säure gebildet würde. Essigsäureanhydrid übt auf diese Säure bei 6stündigem Erhitzen auf 85° keine Einwirkung aus. Beim längeren Kochen damit am Rückflusskühler verwandelt sich die Parellsäure aber in eine Substanz, welche in mikroskopisch kleinen, weissen Blättchen und Nadeln krystallisirt, sich sehr schwer in heissem Alkohol und Eisessig löst und in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid keine Färbung giebt.

Salze der Parellsäure. Die Parellsäure ist zweibasisch und bildet daher Salze von der Formel $C_{21}H_{15}MO_9$ und $C_{21}H_{14}M_2O_9$, wenn das Metall einwerthig ist. Auch ein basisches Bleisalz wurde erhalten. Indess sind die Eigenschaften der betreffenden Salze zu deren Untersuchung wenig einladend.

Das Kaliumsalz wurde schon oben erwähnt.

Das neutrale Baryumsalz wird erhalten, wenn die Säure in überschüssigem Ammoniak gelöst mit Chlorbaryum gefällt wird. Es entsteht ein gelblicher, gelatinöser Niederschlag, welcher sich nicht in kaltem Wasser löst und an der Luft schliesslich zu unansehnlichen Massen eintrocknet.

0,272 Grm., bei 120° getrocknet, gaben 0,114 Grm. SO_4Ba.

	Berechnet für $C_{21}H_{14}O_9Ba$:	Gefunden:
Ba	25,02	24,64 %.

Bleisalz. Durch Fällen der weingeistigen Lösung der Säure mit alkoholischer Bleizuckerlösung erhielt Schunck einen Niederschlag des Bleisalzes, dessen Zusammensetzung nahezu zu der Formel $C_{21}H_{14}O_9Pb$ stimmt; Schunck nimmt in dem Salz noch $^1/_2$ Mol. H_2O an.

Durch Fällen der alkoholischen Säurelösung mit wässriger Bleizuckerlösung wurde eine dichte, gelbliche, gelatinöse Fällung erhalten, welche mit Alkohol ausgewaschen und dann der Reihe nach an der Luft, im Exsiccator und bei 120° getrocknet wurde.

0,5092 Grm. Substanz gaben beim Verbrennen 0,3205 Grm. SO_4Pb.

	Berechnet für $(C_{21}H_{14}O_9Pb)_2 + PbO$:	Gefunden:
Pb	42,74	42,99 %.

Die im Exsiccator getrocknete Verbindung enthält indess 1 Mol. H_2O und ist daher nach $(C_{21}H_{14}O_9Pb)_2 + PbH_2O_2$ zusammengesetzt.

Neutrales Silbersalz. Wird die Säure in einem kleinen Ueberschuss von Ammoniak gelöst und dazu Silbersalpeterlösung gebracht, so entsteht ein gelblicher, gallertartiger Niederschlag, der sich ziemlich schwer mit Wasser auswaschen lässt. Nach dem Trocknen an der Luft und schliesslich im Exsiccator stellt er hornartige, unansehnliche Massen dar.

0,302 Grm., im Exsiccator getrocknet, gaben 0,446 Grm. CO_2 und 0,0735 Grm. H_2O.

0,274 Grm., im Exsiccator getrocknet, gaben 0,0925 Grm. Ag.

	Berechnet für $C_{21}H_{14}O_9Ag_2$:	Gefunden:
C	40,25	40,27 %
H	2,23	2,70 „
Ag	34,50	33,76 „.

Saures Silbersalz. Die alkoholische Lösung der Parellsäure giebt mit Silbersalpeterlösung keinen Niederschlag. Wird aber erstere Lösung zur Hälfte mit Ammoniak gesättigt, so bildet sich dann ein weisser, gelatinöser Niederschlag, der in Alkohol unlöslich ist und nach dem Trocknen an der Luft weisse Brocken darstellt, die bei 100° getrocknet wurden.

0,1919 Grm. gaben alsdann beim Verbrennen 0,053 Grm. H_2O und 0,0395 Grm. Ag. (Die CO_2-Bestimmung ging leider verloren.)

	Berechnet für $C_{21}H_{15}O_9Ag$:	Gefunden:
H	2,88	3,06 %
Ag	20,80	20,58 „.

Parellinsäure.

Wird die Parellsäure (1 Thl.) mit Barythydrat (4 Thle.), in Wasser (200 Thle.) gelöst, erwärmt, so färbt sich die Säure, indem sich zunächst ihr Barytsalz bildet, gelb und löst sich dann mit gelber Farbe und fast gleichzeitiger Bildung von etwas Baryumcarbonat auf. Die Bildung von Carbonat nimmt beim Kochen rasch zu, so dass sich nach kurzem Kochen die ganze Menge Parellsäure in Parellinsäure umgewandelt hat, deren Barytsalz in der Wärme gelöst bleibt. Aus der klar filtrirten Lösung wird dann die Parellinsäure mit Salzsäure abgeschieden und mit Aether extrahirt, welch' letzterer sie bei der Destillation als einen weissen, krystallinischen Rückstand zurücklässt.

Die gleiche Zersetzung der Parellsäure findet statt, wenn diese (1 Thl.) mit Kaliummonocarbonat (4 Thle.) und Wasser (100 Thle.) bei Luftabschluss zum Kochen der Lösung erhitzt wird; diese Zersetzung ist schon vollständig nach 3 Minuten, nachdem das Sieden der Lösung begonnen hat. Aus dieser Lösung wird dann die Parellinsäure in gleicher Art wie aus der obigen Barytlösung gewonnen.

Durch einmaliges Umkrystallisiren der Säure aus heissem verdünntem Alkohol oder aus wenig heissem Eisessig wird dieselbe rein erhalten. Dieselbe enthält kein Krystallwasser. Vor der Analyse wurde die Säure bei 100° getrocknet, wobei kein Gewichtsverlust stattfand.

A) Säure mittelst Barythydrat erhalten:

1. 0,1728 Grm. gaben 0,3915 Grm. CO_2 und 0,0745 Grm. H_2O.
2. 0,182 „ „ 0,4115 „ CO_2 „ 0,080 „ H_2O.
3. 0,291 „ „ 0,6525 „ CO_2 „ 0,120 „ H_2O.

B) Säure mittelst Kaliummonocarbonat erhalten:

4. 0,2055 Grm. gaben 0,4615 Grm. CO_2 und 0,0875 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{19}H_{16}O_8$:	Gefunden: 1.	2.	3.	4.
C	61,29	61,71	61,66	61,15	61,24 %
H	4,30	4,79	4,88	4,58	4,73 %

Da diese Säure bei der Behandlung nach Zeisel's Verfahren kein Jodsilber bildet, also alkyloxydfrei ist, so ergiebt

sich mit Bezug auf die obige Kohlensäurebestimmung (S. 522) die Bildung derselben aus Parellsäure nach folgender Gleichung:

$$C_{21}H_{16}O_9 + 2\,H_2O = C_{19}H_{16}O_8 + CH_3.OH + CO_2.$$

Die Parellinsäure krystallisirt in farblosen Prismen, welche unter Zersetzung gegen 230° schmelzen, sich leicht in Aether, in heissem Alkohol, Aceton, Chloroform und Eisessig lösen, gut in kaltem Alkohol, schwer in Benzol, selbst beim Kochen desselben, nicht in Wasser. Die alkoholische Lösung reagirt sauer und färbt sich mit wenig Eisenchlorid prächtig königsblau, mit wenig Chlorkalklösung gelb. Die Säure ist für sich geschmacklos und auch ihre alkoholische Lösung besitzt keinen besonderen Geschmack. In verdünnter Kalilauge, in Ammoniak, Soda- oder Kaliumbicarbonatlösung löst sie sich mit gelber Farbe auf und wird daraus durch Salzsäure in weissen Flocken gefällt, die, wenn die Lösung erwärmt war, sich bald in mikroskopisch kleine Nadeln umsetzen.

Salze der Parellinsäure.

Die Parellinsäure ist eine zweibasische Säure; jedoch wurden nur neutrale Salze derselben darzustellen versucht.

Kaliumsalz. Wird die Säure bei gelinder Wärme in einer wässrigen concentrirten Lösung von Kaliummonocarbonat gelöst, so scheiden sich dann beim Erkalten schöne blassgelbe, atlasglänzende Blättchen des Kaliumsalzes aus, das sich sehr leicht in Wasser löst, schwer dagegen in Kaliumcarbonatlösung.

Ammoniaksalz. Die Säure mit wenig concentrirtem Ammoniakliquor vermischt, verwandelt sich in kleine, gelbliche Nadeln des Ammoniaksalzes, das sich auf Zusatz von Wasser rasch löst.

Baryumsalz. Die schwach erwärmte Auflösung der Säure in Ammoniak giebt auf Zusatz von Chlorbaryum bei starker Concentration einen gelben, flockigen Niederschlag, der bald krystallinisch wird; ist dagegen die Lösung mässig verdünnt, so beginnt die Ausscheidung des Salzes erst nach wenigen Sekunden und ist dann sogleich krystallinisch. Das in letzterer Art erhaltene Salz wurde analysirt.

	Berechnet für $C_{19}H_{14}O_8Ba + 6H_2O$:	Gefunden:
Ba	22,38	22,27 %
$6\,H_2O$	17,42	17,56 %

Silbersalz. Dasselbe ist ein gelber, gelatinöser Niederschlag, der sich in Ammoniak leicht löst.

Aus dem Vorstehenden ergiebt sich nun, dass die Parellsäure nach $C_{17}H_{11}O_3\begin{cases}COOCH_3\\(COOH)_2\end{cases}$ zusammengesetzt und dass sie sehr leicht unter Wasseraufnahme und Abspaltung von Methylalkohol und Kohlensäure in die Säure $C_{17}H_{14}O_4.(COOH)_2$, d. i. Parellinsäure übergeht. Mehr als 1 Mol. Kohlensäure spaltet jedoch die Parellsäure selbst nach längerem (2 Stunden) Kochen nicht ab und giebt dann die betreffende Lösung mit Säuren einen Niederschlag von Parellinsäure. Selbstverständlich scheidet auch die Parellinsäure bei 2stündigem Kochen mit Barythydrat keinen kohlensauren Baryt ab und erzeugt Salzsäure in dieser Lösung eine flockige Fällung. Ich erwähne diese Thatsache ganz besonders, weil Schunck angiebt, dass seine Säure beim Kochen mit Kalilauge oder Barytwasser bald so verändert werde, dass in diesen Lösungen Salzsäure keine Fällungen mehr gäbe. Indess stimmen die meisten übrigen Angaben Schunck's so gut mit meinen Beobachtungen überein, dass ich glaube, dass dessen vorbezeichnete Angaben irrthümlich sind. Uebrigens werde ich die betreffende aus Ochrolechia pallescens γ parella erhältliche Säure, sofern ich diese Flechte bekommen sollte, in dieser Richtung nachprüfen.

Was ferner die „neue charakteristische Reaction" betrifft, welche Zopf bei fraglicher Säure gefunden haben will, so beruht dieselbe ohne Zweifel auf der Zersetzung der Parellsäure in Parellinsäure, deren Salze in basischer Lösung sehr empfindlich gegen den Sauerstoff der Luft sind und sich dann mehr oder weniger roth bis braun färben. Merkwürdig bleibt freilich, dass Zopf die Parellsäure oder Psoromsäure, wie derselbe sie nennt, mittelst dieser „charakteristischen Reaction" in mehreren Flechten nachgewiesen haben will.

Rhizocarpon geographicum (L.) DC. *f. contiguum* Fr. wurde von mir in ansehnlicher Menge auf mehreren Felsblöcken bei Brand (Vorarlberg) gesammelt und meine Bestimmung der Art der Flechte durch Hrn. Dr. Darbishire bestätigt.

Die Aetherlösung, welche bei dieser Flechte erhalten wurde, schied eine geringe Menge von nadelförmigen Krystallen und körnigen Krystallkrusten aus, die durch Zusatz von Aether wieder gelöst wurden. Die gesammte Aetherlösung wurde sodann mit einer wässerigen Lösung von Kaliumbicarbonat behandelt, wobei sich sofort eine reichliche Krystallisation abschied. Die davon getrennte Aetherlösung wurde wiederholt mit weiteren Mengen von Kaliumbicarbonatlösung gewaschen, bis letztere keine nennenswerthe Menge Säure mehr aufnahm, dann die Aetherlösung bis auf ein kleines Volumen abdestillirt, worauf aus der rückständigen Lösung eine reichliche Menge Rhizocarpsäure krystallisirte, die wie oben angegeben gereinigt wurde.

Die durch das Kaliumbicarbonat erhaltene Abscheidung wurde mit kaltem Wasser ausgewaschen, wobei die vorhandene Parellsäure als Kaliumsalz in Lösung ging, während das Kaliumsalz einer neuen Säure, welche ich Rhizonsäure[1]) genannt habe, zurückblieb.

Die mit Aether extrahirte Flechte wurde dann noch mit concentrirter Salzsäure im Ueberschuss behandelt, die Masse an der Luft getrocknet und abermals mit Aether behandelt, welcher eine grosse Menge Oxalsäure aufnahm, die bei der Destillation des Aethers in Krystallen zurückblieb. Der grosse Gehalt dieser Flechte an Oxalsäure, die in derselben nicht frei, sondern an Kalk gebunden enthalten ist, dürfte in Beziehung zu der Thatsache stehen, dass sich diese Flechte in die Unterlage, das Gestein, tief einfrisst.

Rhizonsäure.

Das genügend mit kaltem Wasser ausgewaschene Kaliumsalz (s. oben) wird mit Salzsäure zersetzt und die Säure an Aether übergeführt, welcher sie dann bei der Destillation als eine weisse Krystallmasse zurücklässt. Letztere wird sodann in heissem Eisessig gelöst, aus welchem sich die Säure beim Erkalten in körnigen Krystallen abscheidet. Dieselben sind wasserfrei.

0,2575 Grm. bei 100° getrocknete Substanz gaben 0,601 Grm. CO_2 und 0,1245 Grm. H_2O.

[1]) Ber. 31, 664.

0,212 Grm. bei 100° getrocknete Substanz gaben 0,4925 Grm. CO_2 und 0,128 Grm. H_2O.

0,2055 Grm. bei 100° getrocknete Substanz gaben nach Zeisel's Methode 0,128 Grm. AgJ.

Daraus folgt zunächst die Formel $C_{19}H_{20}O_7 = C_{18}H_{17}O_6(OCH_3)$ für diese Säure:

	Berechnet:	Gefunden:	
C	63,33	63,68	63,35 %
H	5,55	5,35	5,61 „
OCH_3	8,61	—	8,22 „

Die Rhizonsäure bildet weisse, derbe, fast würfelförmige Prismen, welche bei 185° unter heftigem Schäumen schmelzen. Dieselbe löst sich leicht in heissem Alkohol, Aceton, Chloroform und Eisessig, wenig darin bei gewöhnlicher Temperatur, sowie in Benzol, ziemlich leicht dagegen in Aether. Die alkoholische Lösung reagirt sauer und giebt mit wenig Eisenchlorid blauviolette Färbung; mit wenig Chlorkalklösung färbt sie sich erst gelb und wird dann von weiteren Mengen Chlorkalklösung, die zugefügt werden, wieder entfärbt.

Wird die Säure mit Jodwasserstoffsäure von 1,7 spec. Gew. erhitzt, so bildet sich neben Kohlensäure Jodmethyl, welche entweichen, während in dem Reactionsgefäss als weiteres Zersetzungsprodukt Betorcinol enthalten ist, das beim Erkalten zum Theil auskrystallisirt und sich insgesammt nach dem in diesem Journ. 57, 252 für Orcin angegebenen Verfahren gewinnen lässt. Dasselbe zeigte in jeder Weise den bezüglichen Angaben von Stenhouse und Groves entsprechende Eigenschaften. Der Schmelzpunkt wurde zu 162° gefunden.

0,1995 Grm. bei 100° getrocknete Substanz gaben 0,5035 Grm. CO_2 und 0,1345 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_9H_{10}O_3$:	Gefunden:
C	69,56	69,37 %
H	7,24	7,49 „.

Wird die Säure mit überschüssigem Barythydrat (und Wasser) gekocht, so bildet sich ebenfalls Betorcinol, neben kohlensaurem Baryt aber eine Säure, welche ich Rhizoninsäure genannt habe. Das Barytsalz dieser Säure bleibt zunächst in Lösung, scheidet sich aber beim Erkalten zum Theil ab; es ist daher behufs der Bestimmung des kohlensauren Baryts dieser sofort abzufiltriren und noch mit heissem Wasser

auszuwaschen. Gleichwohl fallen diese Bestimmungen etwas zu hoch aus, weil die Rhizoninsäure beim Kochen mit überschüssigem Barytwasser allmählich ebenfalls Kohlensäure abspaltet, wenn auch nur verhältnissmässig langsam.

0,929 Grm. Rhizonsäure, mit der 4fachen Menge Barythydrat gekocht, etc. gaben 0,645 Grm. SO_4Ba.

0,718 Grm. Rhizonsäure, in gleicher Weise behandelt, gaben 0,530 Grm. SO_4Ba, d. i. 69,5 % resp. 73,8 % SO_4Ba, während nach der Gleichung:

$$C_{19}H_{20}O_7 + H_2O = C_{10}H_{12}O_4 + C_8H_{10}O_2 + CO_2$$

64,7 % SO_4Ba erhalten werden sollten.

Salze der Rhizonsäure. Die Rhizonsäure bildet sowohl mit Kalium, wie mit den alkalischen Erden und Metalloxyden in Wasser sehr schwer lösliche Salze und löst sich aus diesem Grunde unter anderem weder in Kaliumcarbonatlösung, noch in verdünnter Kalilauge. Dagegen löst sie sich leicht in Natronlauge und bildet mit Natrium auch ein in Wasser leicht lösliches Salz, so dass die Rhizonsäure zur Trennung der beiden Metalle vielleicht Verwendung finden könnte.

Die Darstellung des Kaliumsalzes geschieht am besten in der Art, dass eine ätherische Lösung der Säure mit einer wässerigen Lösung von Kaliummono- oder -bicarbonat geschüttelt wird, wobei sich das Salz sogleich in zarten, weissen Nadeln abscheidet, die nahezu unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heissem Wasser, leicht löslich aber in heissem 60 %igen Weingeist sind. Es enthält kein Krystallwasser.

0,208 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,045 Grm. SO_4K_2.

	Berechnet für $C_{19}H_{19}O_7K$:	Gefunden:
K	9,80	9,72 %.

Baryumsalz. Wird die heisse Auflösung des Kaliumsalzes in Weingeist mit Chlorbaryum vermischt, so entsteht sofort ein weisser, aus kleinen Nadeln bestehender Niederschlag. Dieses Salz ist unlöslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in heissem Wasser.

0,4465 Grm. lufttrockne Substanz gaben bei 120° 0,0255 Grm. H_2O und dann 0,113 Grm. SO_4Ba.

	Berechnet für $(C_{19}H_{19}O_7)_2Ba + 3H_2O$:	Gefunden:
Ba	15,07	14,88 %
$3H_2O$	5,94	5,71 „.

Calciumsalz, in analoger Art, wie das vorstehende Salz erhalten, bildet kleine, weisse Nadeln, welche sich kaum in

heissem Wasser, nicht in kaltem Wasser lösen. Dasselbe ist wasserfrei.

0,2812 Grm. lufttrockne Substanz gaben bei 120° keinen Verlust, dann 0,047 Grm. SO_4Ca.

	Berechnet für $(C_{19}H_{19}O_7)_2Ca$:	Gefunden:
Ca	5,30	4,91 %.

Das Kupfersalz, in ähnlicher Weise erhalten wie die vorigen Salze, bildet kleine Nadeln, die sowohl in kaltem Wasser, wie in heissem Wasser unlöslich sind. Der Niederschlag ist anfänglich bräunlich, später bläulichgrün, was mit der Temperatur und der Concentration zusammenhängt, bei und in welcher die Abscheidung des Kupfersalzes statthat. Danach wechselt auch der Krystallwassergehalt, der zu 3 und 4 Mol. gefunden wurde.

A) 0,3425 Grm. gaben bei 120° 0,021 Grm. H_2O und dann beim Verbrennen 0,0325 Grm. CuO.

B) 0,2955 Grm. gaben bei 120° 0,024 Grm. H_2O und dann beim Verbrennen 0,0275 Grm. CuO.

	Berechnet für $(C_{19}H_{19}O_7)_2Cu + 3H_2O$:	$(C_{19}H_{19}O_7)_2Cu + 4H_2O$:	Gefunden: A.	B.
CuO	9,50	9,30	9,48	9,30 %
H_2O	6,46	8,12	6,13	8,43 „.

Bleisalz. Wird die weingeistige Lösung des Kaliumsalzes mit Bleizuckerlösung vermischt, so entsteht ein weisser, voluminöser, aus mikroskopisch kleinen Nadeln bestehender Niederschlag, der in Wasser und Alkohol unlöslich ist und kein Krystallwasser enthält.

0,4515 Grm. bei 120° getrockneter Substanz gaben 0,240 Grm. SO_4Pb.
0,3245 „ „ „ „ „ „ 0,1735 „ SO_4Pb.

	Berechnet für $(C_{19}H_{19}O_7)_2Pb$:	Gefunden:	
Pb	36,63	36,31	36,50 %.

Das Silbersalz, durch Fällen der heissen weingeistigen Lösung des Kaliumsalzes mit Silbersalpeter erhalten, bildet weisse Nadeln, welche in Wasser und Alkohol unlöslich sind. Das Salz enthält kein Krystallwasser.

0,4115 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,098 Grm. Ag.
0,2075 „ „ „ „ „ „ 0,048 „ Ag.

	Berechnet für $C_{19}H_{19}O_7Ag$:	Gefunden:	
Ag	23,12	23,44	23,13 %.

Es wurde noch versucht, aus dem Silbersalz mittels Jodäthyl den Aethylester der Rhizonsäure darzustellen, jedoch

dabei im wesentlichen Rhizonsäure zurückerhalten. Auch als das Kaliumsalz im Rohr mit Jodäthyl und Alkohol eingeschlossen und 6 Stunden lang auf 85° erhitzt wurde, resultirte neben Jodkalium nur Rhizonsäure.

Rhizoninsäure.

Wird die Rhizonsäure (1 Thl.) mit Barythydrat (4 Thl.) und Wasser (200 Thl.) gekocht, so scheidet sich nach wenigen Minuten kohlensaurer Baryt ab und dann befindet sich nach Vollendung der Reaction, die rasch vor sich geht, in der Lösung Rhizoninsäure, die zweckmässig sofort mit Salzsäure ausgefällt wird. Diese wird nach dem Erkalten abfiltrirt, während sich dann in Lösung Betorcinol befindet.

Durch Umkrystallisiren der so erhaltenen Säure aus heissem Alkohol oder Eisessig unter Zusatz von heissem Wasser bis zur beginnenden Trübung der Lösung wird dieselbe rein erhalten, welche ebenfalls kein Krystallwasser enthält.

0,211 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,475 Grm. CO_2 und 0,1155 Grm. H_2O.

0,244 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben nach Zeisel's Verfahren 0,271 Grm. AgJ.

Berechnet für $C_{10}H_{12}O_4 = C_8H_7.OH.OCH_3.COOH$:		Gefunden:
C	61,22	61,31 %
H	6,12	6,08 „
OCH_3	15,81	14,65 „.

Die Rhizoninsäure krystallisirt aus Eisessig in würfelförmigen Gestalten, aus verdünntem Alkohol dagegen meist in concentrisch gruppirten Prismen, die, wie auch die ersteren Formen, bei 186° schmelzen. In höherer Temperatur sublimirt die Säure vollständig, ohne Zersetzung. Diese Säure löst sich ferner leicht in heissem Alkohol, Aceton und Eisessig, woraus sie beim Erkalten theils in kurzen Prismen, theils in platten Nadeln krystallisirt. Wenig löslich darin bei gewöhnlicher Temperatur, sowie überhaupt in Chloroform und Benzol, löst sie sich dagegen leicht in Aether. Ihre alkoholische Lösung röthet blaues Lackmuspapier und färbt sich mit wenig Eisenchlorid blauviolett, mit wenig Chlorkalklösung dagegen gelb; jedoch verschwindet die letztere Färbung auf Zusatz von weiteren Mengen Chlorkalklösung. Beim Erhitzen mit concen-

trirter Jodwasserstoffsäure entsteht Kohlensäure, Jodmethyl und Betorcinol.

In Kalilauge, Kaliummono- und -bicarbonatlösung, Ammoniak oder Barytwasser löst sich die Rhizoninsäure ziemlich leicht und bildet mit den betreffenden Metallen Salze, welche neutral reagiren und mit Ausnahme des Silbersalzes an der Luft beständig sind.

Das Kaliumsalz, durch Auflösen der Säure in concentrirter wässriger Lösung von Kaliummonocarbonat bei gelinder Wärme erhalten, krystallisirt beim Erkalten in farblosen Nadeln, welche sich leicht in Wasser und Alkohol, wenig in Kaliummonocarbonatlösung lösen.

0,2405 Grm. lufttrockne Substanz gaben bei 100° 0,0205 Grm. H_2O und 0,0825 Grm. SO_4K_2.

0,2155 Grm. lufttrockne Substanz gaben bei 100° 0,018 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{11}O_4K + H_2O$:	Gefunden:	
K	15,54	15,42	—
H_2O	7,13	8,72	8,35 %.

Das Baryumsalz, durch Vermischen der heissen wässrigen Lösung des Kaliumsalzes mit Chlorbaryum erhalten, krystallisirt beim Erkalten in zarten weissen Nadeln, welche sich in heissem Wasser ziemlich leicht, wenig in kaltem Wasser lösen.

0,1225 Grm. lufttrockner Substanz gaben bei 120° 0,0115 Grm. H_2O und dann 0,0488 Grm. SO_4Ba.

	Berechnet für $(C_{10}H_{11}O_4)_2Ba + 3H_2O$:	Gefunden:
Ba	23,58	23,24 %
$3H_2O$	9,29	9,38 „.

Das Kupfersalz, in ähnlicher Weise wie das vorstehende Salz erhalten, fällt zunächst in gelbbraunen, amorphen Flocken aus, welche sich aber rasch in hellblaue, kleine Nadeln umsetzen. Das Salz ist unlöslich in Wasser.

0,2495 Grm. lufttrockne Substanz gaben bei 100° 0,0255 Grm. H_2O und dann beim Verbrennen 0,0385 Grm. CuO.

	Berechnet für $(C_{10}H_{11}O_4)_2Cu + 3H_2O$:	Gefunden:
CuO	15,64	15,52 %
$3H_2O$	10,64	10,22 „.

Das Silbersalz, in entsprechender Weise erhalten, scheidet sich zunächst als weisser, körnigkrystallinischer Niederschlag ab und darauf beim Erkalten noch in kleinen weissen Nadeln,

allein beide Formen sowie die Lösung werden durch Metallreduction gefärbt, so dass von einer Untersuchung dieses Salzes zunächst abgesehen wurde.

Der Aethylester, durch Erhitzen der Säure mit absolutem Alkohol im Rohr erhalten, bildet lange, weisse Nadeln.

Ueberblicken wir nun die bei Rhizonin- und Rhizonsäure erhaltenen Resultate, so ergiebt sich daraus, dass die letztere Säure in jeder Beziehung der Evernsäure, die erstere dagegen der Everninsäure entspricht. Während aber bei letzterer der Atomcomplex des Orcins zu Grunde liegt, deriviren dagegen die vorbezeichneten neuen Säuren vom Betorcinol, dem nächst höheren Homologen des Orcins.

Ist daher die Rhizoninsäure $C_6H(CH_3)_2OCH_3 . OH . CO_2H$, so kommt dann der Rhizonsäure als Lactonsäure etwa die Formel

$$C_6H(CH_3)_2 . OCH_3 . O . CO_2H$$
$$C_6H(CH_3)_2 . OH . OH . CO$$

oder

$$C_6H(CH_3)_2 . OCH_3 . OH . CO$$
$$C_6H(CH_3)_2 . OH . O . CO_2H$$

zu. Wie bei der Evernsäure ein Isomeres möglich ist und dasselbe auch in der Ramalsäure gefunden wurde, so ist auch eine zweite Säure im vorliegenden Falle denkbar. Ich habe deshalb die Rhizonsäure ganz besonders auf einen etwaigen Gehalt an fraglicher isomerer Säure geprüft, jedoch auch nicht den geringsten Anhalt dafür finden können.

Calycium chrysocephalum Ach.
= *Cyphelium chrysocephalum* Ach.

Zopf[1]) fand in dieser Flechte, welche von Herrn Dr. Arnold auf Kiefernrinde in der Gegend von München gesammelt wurde, Vulpinsäure. Ich habe diese Flechte an demselben Standorte sammeln lassen, sowie dieselbe im Gemeindewald von Feuerbach, und zwar hier ebenfalls auf Kiefern gesammelt und in beiden Fällen nur Vulpinsäure gefunden. Fragliche Säure wurde der betreffenden Aetherlösung durch Kaliumbicarbonat entzogen. Die von der basischen Lösung

[1]) Ann. Chem. 284, 121.

getrennte Aetherlösung hinterliess bei ihrer Destillation einen geringen Rückstand, der aus Harz und etwas Wachssubstanz bestand.

Cyphelium trichiale f. candelare, Arnold.

Von Herrn Dr. Arnold erhielt ich eine kleine Probe dieser unentwickelten Flechte, welche derselbe bei München gesammelt hatte; dieselbe enthielt als charakteristischen Bestandtheil Calycin.

Lepra candelaris Schaerer
= *Lepraria flava* Acharius.

Die Lichenologen bezeichnen mit den Namen Lepra candelaris verschiedene unentwickelte gelbe Flechten, die sich durch eine chemische Reaction in zwei gut erkennbare Gruppen zerlegen lassen, nämlich in die Gruppe, welche sich mit Kalilauge intensiv roth färbt, und in die Gruppe, welche damit keine Färbung giebt. Allein dieser Unterschied kann leicht übersehen werden, weil der Eintritt dieser Färbung von gewissen Nebendingungen abhängig ist. Wird indess die zu untersuchende Flechte mit Alkohol befeuchtet und dazu ein Ueberschuss von Kalilauge gebracht, so tritt in allen den Fällen eine schön rosenrothe bis blutrothe Färbung ein, in denen Physcion zugegen ist. In solchen Fällen hat man es mit den unentwickelten Formen von hauptsächlich zwei Flechten, nämlich von Xanthoria parietina und Gasparrinia decipiens, zu thun. Tritt diese Färbung nicht ein oder verschwindet dieselbe bei einem weiteren Ueberschuss von Kalilauge, so handelt es sich dann hauptsächlich um die Lepra candelaris Schaerer. Letztere Flechte habe ich früher schon untersucht und sie damals als Calycium (Cyphelium) chrysocephalum angeführt, indem mir dieselbe von einem bekannten Lichenologen als die lepröse Form dieser Flechte bezeichnet wurde. Diese Auffassung ist jedoch irrthümlich, wenn auch nicht in Abrede zu stellen ist, dass diese Lepra zu einem Calycium (Cyphelium) in naher Beziehung steht. In dieser Beziehung wird Cyphelium trichiale genannt und könnte die oben mitgetheilte Untersuchung von Cyphelium trichiale f. candelare einen weiteren Anhaltspunkt dafür gewähren. Allein ich muss hier gleich anführen,

dass ich zwischen jener Flechte und der vorliegenden Lepra absolut keinen Unterschied bemerken konnte, dass aber andererseits das Cyphelium trichiale einen grünen Thallus besitzt, der keine Spur Calycin enthält, welches gerade für vorliegende Lepra charakteristisch ist. Weit eher könnte daher wohl diese Lepra zu Cyphelium acicularis in Beziehung stehen, indem sie die sterile Form dieser Flechte wäre.

Ich habe nun diese Lepra in reichlicher Menge auf Heustadeln in den engen Thälern des Schwarzwaldes angetroffen, ferner auf Bretterschuppen bei Berchtesgaden, Ramsau und St. Bartholomä am Königssee, an Bretterzäunen am Wildpark bei Schloss Solitude, auf alten Eichen, Birken, Kastanienbäumen (sehr schön bei Schloss Solitude), Fichten, Kiefern, auf Cinchonen aus Bolivien, Britisch-Indien, von Ceylon und Java. Bemerkenswerth ist für diese Flechte, dass sie sich kaum auf der Seite vorfindet, die der vorherrschenden Regenrichtung zugekehrt ist. Wir finden daher hier auf Eichen diese Flechte hauptsächlich auf der Ost- und Südseite der Stämme und zwar noch unterhalb der Baumkrone. Wie empfindlich sich diese Flechte gegen den Regen oder die Feuchtigtigkeit überhaupt zeigt, ergiebt sich unter anderem wohl daraus, dass sie sich in Mitte eines dichten Waldes üppig entwickeln kann, während sie an der Peripherie desselben, wo sie dem Regen, wie überhaupt den meteorologischen Einflüssen mehr ausgesetzt ist, mehr und mehr verschwindet, namentlich zur nassen Jahreszeit. Dann verschwindet auch die gelbe Farbe der Flechte, an deren Stelle nun eine röthliche Färbung eintritt. Beide Färbungen bemerkt man gar nicht selten auf Eichen neben einander.

Die zu meiner Untersuchung dienende Flechte habe ich in grösserer Menge bei Wildbad auf einem Heustadel gesammelt, ferner auf Eichen im Favoritpark bei Ludwigsburg und im Walde bei Zuffenhausen, in kleinerer Menge an vielen anderen Orten und auf vielen anderen Substraten.

Anfänglich wurde die Flechte mit Ligroïn ausgekocht, aus welchem beim Erkalten das Calycin krystallisirte, später habe ich dieselbe mit Aether extrahirt, wie Bd. 57, 234 angegeben wurde. Es ist nicht nöthig, die Flechte vollständig vom Substract zu trennen, wenigstens haben verschiedene

Rinden, auf welchen sich diese Lepra vorfand, bei der Extraction für sich, keinen Körper ergeben, welcher etwa die Reinigung des Calycins beeinträchtigt hätte.

Wird die Farbsubstanz, das Calycin, mit Aether dargestellt, so erscheint es zweckmässig, dieselbe mit wenig Alkohol aufzukochen und diese Lösung heiss abzufiltriren, wodurch eine kleine Menge eines Pflanzenwachses beseitigt wird, die der Rohsubstanz beigemischt ist. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Eisessig wird dann das Calycin vollends rein erhalten.

Das Calycin krystallisirt in kleinen sechsseitigen, meist von Pinakoiden begrenzten, ziegelrothen Nadeln, die sich sehr wenig in kaltem Ligroïn, Petroläther, Aether, Aceton, Alkohol, Eisessig und Essigsäureanhydrid lösen, etwas besser in Chloroform, ziemlich leicht in diesen heissen Flüssigkeiten. Wird die Chloroformlösung langsam verdunstet, so wird das Calycin wohl auch in etwas grösseren, scharf contourirten, feurig rothen Prismen erhalten, ebenso bisweilen auch aus Essigsäureanhydrid. Es ist für sich wie in seiner alkoholischen Lösung geschmacklos; auch reagirt die alkoholische Lösung neutral und giebt weder mit Eisenchlorid, noch mit Chlorkalk irgend welche Färbung. Im Roth'schen Apparat schmilzt es bei 240°—242° und sublimirt unverändert in höherer Temperatur.

Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{18}H_{12}O_5$, wie längst a. a. O.[1]) angegeben wurde.

Obgleich dem Calycin der Charakter einer Säure abgeht, so giebt es doch mit Kalium eine schöne Verbindung. Zur Darstellung derselben wird zu einer heissen Lösung von Calycin in absolutem Alkohol 1 Mol. KOH in mässig starkem Alkohol gegeben, wobei die Calycinlösung sofort eine prächtige purpurrothe Farbe annimmt und beim Erkalten sodann schöne purpurrothe Nadeln der Kaliumverbindung abscheidet, welche sich aus heissem Alkohol umkrystallisiren lassen.

0,2075 Grm. lufttrockne Substanz gaben bei 120° 0,020 Grm. H_2O ab und dann beim Verbrennen etc. 0,0475 Grm. SO_4K_2.

0,1521 Grm. gaben bei 120° 0,014 Grm. H_2O.

0,1381 Grm. bei 120° getrockneter Substanz gaben 0,312 Grm. CO_2 und 0,0408 Grm. H_2O.

---

[1]) Ber. 13, 1816.

	Berechnet für $C_{18}H_{11}O_5K + 2H_2O$:	Gefunden:
K	10,25	10,29 % —
$2H_2O$	9,62	9,62 9,20 %.

	Berechnet für $C_{18}H_{11}O_5K$:	Gefunden:
C	62,39	61,62 %
H	3,17	3,27 „.

Diese Kaliumverbindung löst sich mit schön rother Farbe in Alkohol und giebt dann mit Silbersalpeterlösung einen dunkelfarbigen, amorphen Niederschlag, der sich indess bald zersetzt. Auch in kaltem Wasser löst sich diese Verbindung mit rother Farbe; wird aber diese Lösung gekocht, so schlägt die Farbe derselben sehr bald von Roth in Gelb um und es scheidet sich gleichzeitig die Hälfte des Calycins ab. Dieser Vorgang ist so zu verstehen, dass sich die Calycinverbindung in calycinsaures Kalium umsetzt, gemäss der Gleichung:

$$2\,C_{18}H_{11}O_5K + H_2O = C_{18}H_{12}O_5 + C_{18}H_{12}O_8K_2.$$

Wird letztere Lösung mit Salzsäure übersättigt, so scheidet sich zwar die Calycinsäure als gelbe, in Aether leicht lösliche Masse ab, aber fast zugleich findet eine Abspaltung von Wasser statt und wird Calycin wieder erhalten.

Man erhält die fragliche Kaliumverbindung auch, wenn auch noch mit etwas Calycin gemischt, wenn man Calycin mit vielem Aether schüttelt und dazu eine concentrirte Lösung von Kaliummonocarbonat bringt. Dabei färbt sich der Aether schön purpurroth, während die suspendirten Krystalle von Calycin sich mehr oder weniger in purpurfarbene Krystallkörner der Kaliumverbindung verwandeln, die in der concentrirten Kaliummonocarbonatlösung unlöslich sind. Fügt man aber Wasser hinzu, so löst sich diese Verbindung und es lässt sich dann durch überschüssige Salzsäure und Ausschütteln mit Aether das Calycin wiedergewinnen. Führt man in analoger Weise den Versuch mit Ammoniak aus, so färbt sich die Aetherlösung zwar Anfangs roth, allein die Ammoniaklösung, welche sich zunächst purpurroth färbt, wird bald braunroth und dann erhält man einerseits durch Verdunsten der Aetherlösung eine braunrothe, amorphe, harzige Substanz, wie auch aus der Ammoniaklösung, wenn dieselbe mit Salzsäure übersättigt, mit Aether ausgeschüttelt und dieser verdunstet wird.

Wird Calycin mit wässriger Kaliumhydroxydlösung von

1,05 spec. Gew. 8 Stunden lang auf 100° erhitzt, so resultirt nach dem Uebersättigen der Lösung mit Salzsäure und Ausäthern eine gelbe Aetherlösung, welche bei ihrer Destillation eine reichliche Menge Calycin abscheidet. Wird Kalilauge von 1,15 spec. Gew. genommen, so ist das Resultat insofern ein anderes, als dann kein Calycin zurückerhalten wird und der Aether bei der Destillation einen gelben Rückstand giebt, aus welchem sich allmählich farblose, blättrige Krystalle abscheiden, die, von der Mutterlauge durch Absaugen getrennt und wiederholt aus wenig Aether umkrystallisirt, schliesslich bei 195°, in nicht ganz gereinigter Form aber schon bei 170° schmelzen. Ob diese Krystalle Oxatolylsäure oder eine davon verschiedene Säure sind, muss ich leider dahingestellt sein lassen. Ich bemerke nur, dass sich diese Krystalle sehr leicht in Ammoniak lösen und dasselbe vollständig neutralisiren. Ihre alkoholische Lösung reagirt stark sauer und giebt mit Eisenchlorid keine Färbung.

In einem weiteren Versuche wurde Calycin mit Kalilauge von 1,15 spec. Gew. 1 Stunde lang auf 150° erhitzt; beim Erkalten erstarrte die Masse gallertartig, indem sich calycinsaures Kalium abschied. Die gleiche Abscheidung lässt sich erhalten, wenn Calycin in der geringsten Menge Kalilauge gelöst und dazu gesättigte Kalilauge gebracht wird.

Wird dagegen Calycin (1 Grm.) mit 40procent. Kalilauge (12 Grm.) 1 Stunde lang erst auf 100°, dann ebenso lang auf 150° erhitzt, hierauf mit Salzsäure übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt, so enthält nun die saure Lösung eine gewisse Menge Oxalsäure, welche in geeigneter Weise durch Kalk abgeschieden werden kann. Ein Theil der bei dieser Reaction gebildeten Oxalsäure geht aber in den Aether über. Bei der Destillation des Aethers hinterbleibt nun ein öliger Rückstand, der bald eine reichliche Menge Krystalle abscheidet, und der beim Kochen mit Wasser kleine Mengen Oel übergehen lässt, dessen Geruch lebhaft an Toluol erinnert. Wird dann die rückständige Masse mit Kalkwasser im Ueberschuss versetzt, so wird daraus Oxalsäure und etwas Harz abgeschieden, während nun eine Säure in Lösung geht, welche daraus leicht durch Salzsäure und Aether erhalten werden kann. Diese Säure, wiederholt aus heissem Wasser umkrystallisirt, bildet

schöne farblose Krystallblätter, welche bei 76°—77° schmelzen und aus α-Toluylsäure bestehen.

0,1069 Grm., im Exsiccator getrocknet, gaben 0,274 Grm. CO_2 und 0,0565 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_8H_8O_2$:	Gefunden:
C	70,58	69,90 %
H	5,88	5,82 „ .

Schmilzt man Calycin mit Kalihydrat, so destillirt Toluol über, während in der Schmelze Oxalsäure nachzuweisen ist.

Wird Calycin mit 4 Thln. Barythydrat in Wasser gelöst, im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt, so wird zwar dasselbe in eine amorphe Substanz verwandelt, allein es bildet sich dabei weder Oxalsäure, noch etwa Kohlensäure. Das bezeichnete Zersetzungsprodukt fällt auf Zusatz von überschüssiger Salzsäure als Harz nieder, das sich mit gelber Farbe in Aether löst und beim langsamen Verdunsten desselben wieder amorph erhalten wird. Den gleichen Körper erhält man schon beim Erwärmen des Calycins mit Barytwasser oder Sodalösung im offenen Kölbchen, nur wird im letzteren Falle durch Salzsäure eine grössere Menge Calycin regenerirt.

Der Umstand, dass das Calycin dieselbe Formel besitzt und fast dieselben Zersetzungsprodukte liefert wie die Pulvinsäure, legte es nahe, zu versuchen, ob es sich nicht in Methylpulvinsäure, d. i. in Vulpinsäure überführen lasse. Zu diesem Zwecke wurde die Kaliumverbindung des Calycins sowohl, wie die betreffende Silberverbindung in methylalkoholischer Lösung mit Jodmethyl behandelt, jedoch ohne Erfolg. Auch beim Erhitzen von Calycin mit Methylalkohol, für sich sowohl, wie mit etwas Salzsäure auf 100°, entstand keine Vulpinsäure. Wird es mit Alkohol auf 150° erhitzt, so wird es binnen kurzem in einen braunrothen, amorphen Körper übergeführt, welcher beim Verdunsten des Alkohols zurückbleibt und der sich nicht in Sodalösung, kaum in verdünnter Kalilauge löst.

Calycin löst sich in heissem Essigsäureanhydrid leicht auf und krystallisirt daraus beim Erkalten zunächst unverändert; bei vierstündigem Erhitzen auf 160° bildet sich aber Acetylcalycin, das sich daraus fast vollständig abscheidet, wenn zu der Lösung das gleiche Volumen Wasser gebracht wird. Aus 0,204 Grm. Calycin wurden so 0,243 Grm. Acetylcalycin ge-

wonnen (ber. für $C_{18}H_{11}(C_2H_3O)O_5$ 0,247 Grm.). Man erhält übrigens dieses Derivat schon beim sechsstündigen Kochen des Calycins mit Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler.

Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol lässt sich dasselbe rein erhalten.

0,1905 Grm., bei 100° getrocknet, gaben 0,4805 Grm. CO_2 und 0,0695 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{11}(C_2H_3O)O_5$:	Gefunden:
C	68,57	68,76 %
H	4,00	4,05 „.

Das Acetylcalycin bildet schöne, goldgelbe Nadeln, welche sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Aceton, Benzol, Eisessig und Essigsäureanhydrid, namentlich beim Erwärmen lösen und bei 178° schmelzen. Wird die ätherische oder chloroformische Lösung desselben mit Kalilauge geschüttelt, so wird es weder von dieser Lauge aufgenommen, noch die gelbe Farbe der Aetherlösung verändert. Beim Erwärmen aber tritt Entfärbung der Aether- oder Chloroformlösung ein, indem Essigsäure und die gelbe harzige Calycinsäure entstehen. Das fragliche Derivat zeigt somit die von Zopf[1]) angegebene „Calycinreaction" nicht. Was diese Reaction betrifft, so beruht sie auf der Bildung von Verbindungen des Calycins mit Metallen, die mehr oder weniger rasch in calycinsaure Salze übergehen.

Das Acetylcalycin wird, wie auch das Calycin selbst, durch Jodwasserstoffsäure von 1,7 spec. Gew. total zersetzt, wobei kein Jodalkyl entweicht. Daraus folgt, dass das Calycin zwar eine Hydroxylgruppe enthält, dagegen keine Alkyloxydgruppe. Von der ihm sehr ähnlichen Dipulvinsäure unterscheidet sich das Calycin nicht nur durch sein Verhalten zu Essigsäureanhydrid, sondern auch durch das zu Alkohol oder Methylalkohol, indem es mit diesen bei gelinder Temperatur (40°—60°) keine Reaction eingeht und sich daher nicht damit in Aethyl-, bezw. Methylpulvinsäure verwandelt.

Pulveraria chlorina Ach.
= *Lepra chlorina* Stenh.

wurde von mir auf Gneis und Glimmerschiefer bei St. Anton (Tirol), am Wege nach der Rosanaschlucht, gesammelt und an-

[1]) Ann. Chem. 284, 127.

scheinend von demselben Standorte von Zopf untersucht, der in dieser unentwickelten Flechte Vulpinsäure und Calycin fand. Bekanntlich wird diese Flechte als die lepröse Form einer Calyciumart, als Calycium chlorinum von Stenhammer oder dem Calycium Stenhammari angesprochen.

Wie dem auch sein mag, die Aetherlösung, welche bei Anwendung dieser Flechte gewonnen wurde, schied beim Erkalten eine reichliche Krystallisation ab, in welcher zarte, ziegelrothe Nädelchen und weisse Prismen zwischen derben, gelben Prismen eingelagert waren, welche letztere unschwer als aus Vulpinsäure bestehend erkannt werden konnten. Es wurde nun so viel Aether hinzugegeben, dass sich das Ganze wieder löste, und die Gesammtlösung successive mit Kaliumbicarbonatlösung gewaschen, die sofort in reichlicher Menge färbende Substanz aufnahm. Nach einmaliger Wiederholung dieser Waschung wurde damit abgebrochen, da angenommen werden musste, dass der gelöst bleibende Antheil der fraglichen Stoffe allmählich eine Veränderung damit erleide.

Die nunmehrige Aetherlösung wurde abdestillirt und eine aus zarten, rothen Nadeln bestehende Krystallisation erhalten, welche durch Umkrystallisiren aus heissem Eisessig vollständig rein erhalten werden konnte und sich nun als identisch mit Calycin erwies. Der Schmelzpunkt dieser Substanz wurde zu 240°—242° gefunden und ferner gab diese Substanz bei ihrer Behandlung mit Aethylalkohol keine Spur Aethylpulvinsäure, was beweist, dass Dipulvinsäure in derselben nicht zugegen war.

Kaliumbicarbonat nahm aus der anfänglichen Aetherlösung zwei Säuren auf, welche daraus durch Salzsäure und Aether wiedergewonnen wurden. Wurde dieses Gemisch in heissem Aceton gelöst und dazu bis zur beginnenden Trübung heisses Wasser gebracht, so krystallisirte Vulpinsäure, welche in grosser Menge in dieser Flechte enthalten ist; in der Mutterlauge blieb noch etwas davon neben einer neuen Säure gelöst, welche ich Leprarsäure nennen möchte.

Um diese Säure zu gewinnen, lässt man zunächst diese Mutterlauge verdunsten, wobei sich grössere gelbe Krystalle von Vulpinsäure neben farblosen Prismen von Leprarsäure bilden, wovon erstere zum Theil durch Auslesen beseitigt werden können, während der Rest durch etwas Aceton entfernt

werden kann, wobei die Leprarsäure in der Hauptsache ungelöst bleibt, die nun durch wiederholte Krystallisation aus verdünntem heissem Alkohol vollends rein erhalten wird.

Die Leprarsäure krystallisirt in weissen Nadeln, welche bei 228° schmelzen. Sie löst sich leicht in Aether, Chloroform und heissem starken Alkohol, wenig in kaltem Alkohol und zeigt in dieser Lösung, welche deutlich sauer reagirt, weder mit Eisenchlorid noch mit Chlorkalklösung irgend welche Färbung. Aus Aether oder Chloroform krystallisirt sie in langen zarten Nadeln. In Kaliumbicarbonat, Kaliummonocarbonat, Kali- oder Natronlauge, oder in Ammoniak löst sie sich leicht, damit farblose Lösungen gebend, welche auf Zusatz von überschüssiger Salzsäure die Leprarsäure in farblosen, gelatinösen Flocken abscheiden. Die ammoniakalische Lösung giebt mit Chlorbaryum keinen Niederschlag.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Leprarsäure bei gewöhnlicher Temperatur farblos; beim schwachen Erwärmen wird aber diese Lösung erst gelb, dann intensiv grün und schliesslich blau. Dadurch unterscheidet sich die Leprarsäure leicht von allen bis jetzt bekannten Flechtenstoffen.

Leider war es mir nicht möglich, wegen Mangel an Material die Zusammensetzung dieser Säure zu ermitteln; da jedoch diese Flechte bei St. Anton in reichlicher Menge angetroffen wird, so dürfte dies nachgeholt werden können.

Wie aus Vorstehendem ersichtlich, hat Zopf diese Säure bei fraglicher Lepra übersehen; allein dieser Forscher erwähnt bei einer ähnlichen auf Sandstein (Königstein in der sächsischen Schweiz) gesammelten Flechte, die offenbar die eigentliche Pulveraria chlorina Acharius war, einen Gehalt an Stereocaulsäure. Diese Säure giebt aber nach Zopf in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine schön violette Färbung, so dass hiernach die Identität der beiden Säuren ausgeschlossen erscheint.

Pulveraria latebrarum
= *Lepraria latebrarum* Ach.

Unter dieser Bezeichnung werden von den Lichenologen mehrere unentwickelte Flechten verstanden, welche in soredialer Form die Felswände an feuchten, schattigen Stellen oft auf

grosse Strecken mit einem mehr oder weniger dicken, staubigen, weissen, grauweissen bis aschgrauen Polster überziehen.

Zopf[1]) fand in dieser Form, welche er am Regenstein und auf der Teufelsmauer bei Blankenburg am Harz, am Lilienstein in der sächsischen Schweiz und bei St. Ulrich im Grödner Thale sammelte, neben grossen Mengen einer Leprarin genannten Substanz eine Säure, welche dieser Forscher für Roccellsäure hält, worüber jedoch erst die Analyse, welche bisher nicht beigebracht wurde, Aufschluss geben kann. Für das genannte Leprarin wurde von Gärtner und Herrmann im Mittel 59,31% C und 5,27% H gefunden, woraus dann Zopf die Formel $C_{38}H_{40}O_{17}$ ableitet, die indess der Controlle entbehrt.

Die von mir untersuchte Pulveraria latebrarum, welche auch von Hrn. Dr. Arnold als solche bestätigt ward, wurde auf Dolomitfelsen unterhalb Brand (Vorarlberg), etwa gegenüber der dortigen Capelle und rechts vom Alvirbach gesammelt. Dort kommen aus zwei tiefen, oder richtiger hohen, Felsenschluchten Wasserrinnen hervor, zwischen denen oberhalb des Alvirbaches ein erhebliches Trümmerfeld sich befindet. Auf den gegen den Alvirbach gekehrten, oft mehrere Meter hohen Felswänden jener Trümmer wuchert im Schatten von Fichten und Gestrüpp die fragliche Flechte, von welcher ich binnen kurzer Zeit gegen 200 Grm. sammeln konnte.

Die Aetherlösung, welche bei fraglicher Extraction erhalten wurde, schied zunächst eine aus Nadeln bestehende, farblose Krystallisation (A) ab, welche abfiltrirt wurde. Hierauf wurde die Aetherlösung mit einer wässrigen Lösung von Kaliumbicarbonat gewaschen, wodurch eine Säure abgeschieden wurde, welche sich als Parellsäure erwies. Die nunmehrige Aetherlösung gab dann bei der Destillation eine reichliche Krystallisation als Rückstand, welche neben derben und körnigen Krystallen noch zarte Nadeln erkennen liess. Diese Masse wurde zunächst mit etwas starkem Alkohol abgespült, wodurch ein grünliches Harz, das in geringer Menge vorhanden war, beseitigt werden konnte, und dann mit mässig verdünntem Alkohol, wobei weisse, derbe Prismen ungelöst blieben. Letz-

[1]) Ann. Chem. 295, 290; 297, 310.

tere bestanden aus Atranorin und erwiesen sich mit der Krystallisation (A) identisch. Der Schmelzpunkt beider wurde zu 188° gefunden.

Die alkoholische, von dem Atranorin getrennte Lösung wurde in flacher Schale bei ca. 55° langsam verdunsten gelassen, wobei ein undeutlich krystallisirter Rückstand hinterblieb, der, in heissem Eisessig gelöst, nun zweierlei Krystalle bildete, nämlich lange, farblose Nadeln und gelbe, körnige Krystalle, welche durch Behandlung mit Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur unschwer zu trennen waren. Dabei blieben die letzteren Krystalle ungelöst. Beides sind nun neue Substanzen, welche Latebrid bezw. Pulverin genannt werden mögen.

Das Latebrid, welches beim Verdunsten der Chloroformlösung in Krystallen zurückblieb und durch Umkrystallisiren aus wenig heissem Aceton gereinigt wurde, bildet lange, farblose, blättrige, anscheinend dem rhombischen System angehörige Krystalle, die bei 128° schmelzen. Dasselbe scheint in höherer Temperatur unzersetzt destilliren zu können. Es löst sich leicht in Aether, Aceton, Chloroform und Alkohol, namentlich beim Erwärmen. Die alkoholische Lösung reagirt neutral und giebt mit wenig Eisenchlorid eine prächtige königsblaue Färbung, dagegen mit wenig Chlorkalklösung eine gelbliche Färbung, welche auf Zusatz von weiteren Mengen Chlorkalklösung verschwindet. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit gelblicher Farbe, welche beim Erwärmen rothbraun wird. Von concentrirter Salpetersäure wird es bei kurzem Erhitzen nicht wesentlich verändert. In Ammoniak löst es sich nicht, mit gelblicher Farbe dagegen in verdünnter Kalilauge, in welcher Lösung dann concentrirte Kalilauge eine gelatinöse Fällung erzeugt, die in Latebridkalium besteht. Diese Fällung verschwindet aber nach kurzer Zeit und nun findet sich in der Lösung eine Säure, die Latebrarsäure genannt werden mag. Dieselbe lässt sich aus dieser Lösung mittelst Salzsäure und Aether abscheiden und krystallisirt in kleinen, farblosen Nadeln. Diese Säure löst sich sehr leicht in Aether und Alkohol; letztere Lösung reagirt sauer und giebt mit wenig Eisenchlorid dieselbe Färbung wie das Latebrid. Kohlensaures Kalium oder Natrium lösen die Säure leicht, aus welcher Lösung

sie durch Salzsäure in Form weisser Flocken abgeschieden wird.[1])

Der zweite indifferente Körper, welcher aus fraglicher Pulveraria erhalten wurde, ist das Pulverin. Dasselbe wird zunächst in gelben, körnigen Krystallen erhalten, welche durch Umlösen in heissem Eisessig rein erhalten werden.

Das Pulverin bildet ein blassgelbes, körniges Pulver, welches aus kleinen Rhomboëdern besteht und bei 262° unter Zersetzung schmilzt. Wird es aber rasch erhitzt, so sublimirt es fast vollständig und unzersetzt in kleinen, fast weissen Rhomboëdern. Es löst sich kaum in kaltem Eisessig, Chloroform, Benzol und Aceton, etwas leichter darin beim Erwärmen. Auch Alkohol löst es sehr schwer, selbst beim Kochen; die Lösung reagirt neutral und giebt mit wenig Eisenchlorid eine schmutzig blaue Färbung. In kohlensaurem Kalium löst es sich nicht, wohl aber und mit gelblicher Farbe in verdünnter Kalilauge, in welcher Lösung concentrirte Kalilauge keine Fällung erzeugt, während Salzsäure die Substanz in weissen Flocken abscheidet. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit gelblicher Farbe gelöst, die beim Erwärmen dunkler wird, von concentrirter Salpetersäure bei kurzem Kochen nicht angegriffen.

Von der Ermittelung der Formel des Pulverins, wie des Latebrids resp. der Latebrarsäure musste wegen Mangel an Material abgesehen werden.

Fragliche Flechte enthält somit 3 Körper, nämlich Parellsäure, Latebrid und Pulverin.

Pulveraria farinosa Ach.

Diese unentwickelte Flechte findet sich insbesondere auf Moosen vor, wo sie oft dicke, klumpige und staubige Polster bildet.

Meine Untersuchung dieser Flechte musste sich leider auf wenige Gramm beschränken, welche meinem Herbarium ent-

[1]) Bei der Bezeichnung der beiden Körper bin ich von der Annahme ausgegangen, dass dieselben sich zu einander verhalten wie ein Lacton zu der zugehörigen Säure. Die nähere Untersuchung dieser Körper wird hoffentlich entscheiden, in wie weit diese Annahme zutrifft.

nommen werden konnten. Die betreffende Aetherlösung enthielt zwei Säuren, welche derselben durch Kaliumbicarbonat entzogen wurden. Alsdann hinterliess die Aetherlösung bei ihrer Destillation einen grünlichen, halb krystallinischen Rückstand, welcher im Wesentlichen aus Wachssubstanz bestand.

Aus der Kaliumbicarbonatlösung wurden die Säuren in bekannter Weise dargestellt, dann in Ammoniak gelöst und mit Chlorbaryum ausgefällt. Dadurch wurde das Barytsalz der einen Säure ausgefällt, während die andere Säure in Lösung blieb. Letztere wurde mit Salzsäure übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt, der nun bei seiner Destillation einen aus kleinen, zarten Nadeln bestehenden Rückstand hinterliess. Durch Umkrystallisiren dieser Krystalle aus heissem Alkohol wurden dieselben rein erhalten. Dieselben bestanden nun in einer neuen Säure, welche ich Pulverarsäure nennen möchte. Diese Säure bildet mikroskopisch kleine, farblose Nadeln, welche sich in heissem Alkohol oder Aceton, wenig in heissem Eisessig lösen und bei 234° schmelzen. Ihre alkoholische Lösung reagirt sauer und färbt sich mit wenig Eisenchlorid königsblau, mit etwas mehr Eisenchlorid aber schön grün, mit Chlorkalklösung dunkelgrün. Benzol löst die Säure selbst beim Kochen sehr schwer. In verdünnter Kalilauge löst sich diese Säure farblos und leicht; Salzsäure erzeugt darin die Fällung weisser, amorpher Flocken. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Pulverarsäure zunächst farblos, beim Erwärmen färbt sich aber diese Lösung nacheinander gelb, grün, königsblau und schliesslich graublau.

Was nun die durch Chlorbaryum gefällte Säure betrifft, so wurde dieselbe aus dem Niederschlage durch Salzsäure wieder abgeschieden und in Aether aufgenommen, der sie bei der Destillation krystallinisch zurückliess. Dieselbe wurde sodann aus heissem Eisessig umkrystallisirt und erwies sich nun als Oxyroccellsäure, der aber, wie aus dem Resultat der Analyse zu schliessen ist, offenbar etwas Roccellsäure beigemischt war. Der Schmelzpunkt der Säure lag bei 127°—128°.

0,1135 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,2715 Grm. CO_2 und 0,1055 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{17}A_{32}O_5$:	Gefunden:
C	64,55	65,23 %
H	10,12	10,34 „ .

Der Gehalt der fraglichen Pulveraria an letzterer Säure ist beträchtlich; das weissliche Aussehen derselben scheint lediglich durch diese Säure bedingt zu sein.

Cetraria islandica (L) Ach.

(Nachtrag.)

In der früheren Mittheilung über diese Flechte[1]) habe ich anlässlich der Differenzen, welche sich bezüglich der Zusammensetzung der Lichesterinsäure in der Literatur vorfanden, die Vermuthung ausgesprochen, dass diese Flechte bisweilen anstatt der von mir untersuchten Lichesterinsäure mindestens noch eine andere ihr ähnliche Säure enthalte. Diese Vermuthung hat sich inzwischen theils durch meine weiteren Untersuchungen dieses Gegenstandes, theils durch die unlängst von Sinnbold[2]) gemachte Mittheilung über „Lichesterinsäure" als richtig erwiesen.

Ich sehe mich dadurch veranlasst, meine frühere Mittheilung noch in einigen Punkten zu ergänzen. Untersucht wurden, wie damals schon angegeben, verschiedene Proben der Flechte, die aus Frankfurt a. M. und Stuttgart zu verschiedenen Zeiten bezogen worden waren. Die aus Frankfurt erhaltene Flechte mag F genannt werden, welche bei wiederholtem Bezug das gleiche Resultat gab. Diese Flechte war unzerkleinert; sie war steril, ob jedoch die Varietät α) platyna, β) crispa oder γ) subtulosa vorlag, oder ein Gemenge derselben, vermag ich heute nicht zu sagen. Die Stuttgarter Flechte, welche S_1 und S_2 genannt werden mag, wurde nach einem mehrere Monate von einander betragenden Zeitraum bezogen; dieselbe war geschnitten (Lichen islandicus concisus) und soweit sich dies beurtheilen liess, ebenfalls steril. Inzwischen habe ich noch eine Probe von fraglicher Flechte in Untersuchung genommen, welche in der Nähe von Wunsiedel (Fichtelgebirge) gesammelt wurde; dieselbe, hier mit W bezeichnet, war ebenfalls geschnitten und liess deshalb die betreffende Pflanze nicht mehr sicher erkennen.

---

[1]) Dies. Journ. **57**, 303.

[2]) Archiv der Pharmacie **236**, 504.

Sämmtliche Proben liessen nun bezüglich ihres bitteren Bestandtheils keine Verschiedenheit erkennen, wohl aber in Betreff der „Lichtesterinsäure". Leider sind früher die Resultate, welche ich bei der Untersuchung der Lichtesterinsäure aus der einen Probe erhielt, mit den bei der Untersuchung der Lichesterinsäure von anderer Herkunft erhaltenen miteinander vermischt worden, während dieselben nach meinen inzwischen gemachten Beobachtungen hätten auseinander gehalten werden sollen. Letzteres soll nun nachträglich geschehen.

F. Die betreffende Lichesterinsäure gab die Bd. 57, 303 angeführten analytischen Resultate, sowohl die freie Säure, wie deren Silbersalz. Das Barytsalz, das inzwischen dargestellt wurde, gab von 0,375 Grm. bei 100° getrockneter Substanz 0,114 Grm. SO_4Ba = 17,87 % Ba. Schmelzpunkt der Säure im Roth'schen Apparat: 109°—110°.

S_1. Die hieraus erhaltene Säure schmolz bei 109° und gab von 0,2080 Grm., im Exsiccator getrocknet, 0,534 Grm. CO_2 und 0,185 Grm. H_2O. Das Barytsalz, bei 130° getrocknet, gab von 0,3278 Grm. Substanz 0,0973 Grm. SO_4Ba und von 0,3935 Grm. Substanz 0,115 Grm. SO_4Ba, das Silbersalz, im Exsiccator getrocknet, von 0,4075 Grm. Substanz 0,103 Grm. Ag und von 0,216 Grm. Substanz 0,0545 Grm. Ag.

S_2. Die fragliche Lichesterinsäure schmolz bei 111°—112°. 0,215 Grm. davon im Exsiccator getrocknet, gaben 0,551 Grm. CO_2 und 0,1835 Grm. H_2O. Diese Säure wurde wiederholt aus Eisessig umkrystallisirt, dann jedoch nicht wieder auf ihrem Schmelzpunkt und ihre Zusammensetzung geprüft, da nach Früherem angenommen werden musste, dass nun die Säure vollkommen rein sei. Dieselbe wurde zur Darstellung des Baryumsalzes verwendet, und da dasselbe, wiederholt dargestellt, krystallinisch war und die gleiche Zusammensetzung (19,40 % und 19,38 % Baryum in bei 120° getrockneter Substanz) zeigte, so wurden diese Resultate der Molekulargewichtsberechnung zu Grunde gelegt, welche zu der Formel $C_{17}H_{28}O_4$ führte, während die Resultate bei F weit besser zu $C_{18}H_{30}O_4$ passten, welche Formel ich vordem für diese Säure im Gebrauch hatte. Leider erwies sich meine Annahme bezüglich der Reinheit dieser Substanz nicht als richtig, denn es gelang mir bei der nochmaligen Prüfung diese „Lichesterinsäure" in 2 Säuren zu zerlegen, von denen die eine, S2a genannt, bei 118°—120° schmolz und den Hauptantheil ausmachte. Wird diese Säure in heissem Eisessig gelöst, so krystallisirt sie daraus in kleinen, aus mikroskopischen Blättchen bestehenden Krystallaggregaten, keineswegs in atlasglänzenden Blättern, wie die Säure aus F oder W. 0,179 Grm. der im Exsiccator getrockneten Säure gaben 0,456 Grm. CO_2 und 0,154 Grm. H_2O.

Ein kleiner Antheil von S_2 bestand dagegen aus einer Säure, welche die gleichen Löslichkeitsverhältnisse gegen verdünnten Alkohol oder Eis-

essig zeigte, wie S_2a, aber sich in Aether schwerer löste und bei 183° schmolz. Ich werde diese Säure (S2b) **Paralichesterinsäure** nennen. 0,1059 Grm., im Exsiccator getrocknet, gaben 0,2625 Grm. CO_2 und 0,095 Grm. H_2O.

Endlich habe ich noch die Lichesterinsäure aus W anzuführen. Dieselbe krystallisirt aus heissem Eisessig in schönen, atlasglänzenden, farblosen Krystallblättern, schmilzt dagegen bei 107°—108° und gab von 0,2335 Grm. im Exsiccator getrockneter Substanz 0,563 Grm. CO_2 und 0,2005 Grm. H_2O.

Somit sind bei der Analyse der Lichesterinsäure, die Paralichesterinsäure mit einbegriffen, von mir bis jetzt folgende Resultate erhalten worden:

	F				S_1	S_2	S_2a	S_2b	W
C	69,25	69,21	69,27	69,06	70,01	69,89	69,43	67,62	65,75 %
H	9,53	9,68	9,76	9,56	9,88	9,48	9,55	9,96	9,49 „

Das Baryumsalz (bei 100—130° getrocknet) gab in 100 Theilen:

	F	S_1		S_2	
Ba	17,87	17,45	17,28	19,41	19,38 %.

Das Silbersalz gab in 100 Theilen:

	F	S_1	
Ag	26,00	25,27	25,23 %.

S_1 stimmt, abgesehen vom Schmelzpunkt, befriedigend mit den Resultaten überein, welche Sinnbold bei seiner Lichesterinsäure erhielt; berücksichtigt man aber, dass Schnedermann und Knop in den betreffenden Salzen ganz erheblich mehr an Metall fanden, als die von Sinnbold für die für Lichesterinsäure aufgestellte Formel $C_{19}H_{32}O_4$ verlangt, so wird wohl die Annahme zulässig sein, dass die von Sinnbold untersuchte Lichesterinsäure ebenfalls verschieden war von der Lichesterinsäure von Schnedermann und Knop. Aus dem Mitgetheilten dürfte sich zur Genüge ergeben, dass unter „Lichesterinsäure" bisher ausser der Paralichesterinsäure noch mindestens zwei Säuren verstanden wurden.

Ich beschränke mich jetzt auf diese Andeutungen, da ich beabsichtige, der Sache näher zu treten und dann über die dabei erhaltenen Resultate ausführlich zu berichten.

Schlussbemerkungen.

Nach den Darlegungen dieser Untersuchungen können wir wohl an die Beantwortung der Frage herantreten, in wie weit die chemischen Bestandtheile der Flechten zur Artunterscheidung derselben herangezogen werden können. Wir haben nun des öfteren gesehen, dass diese Bestandtheile meist für ein und dieselbe Pflanze nicht ganz constant sind und so ist zunächst zu untersuchen, wodurch diese Inconstanz wohl bedingt werden möchte.

In erster Linie wird man dabei wohl an die Jahreszeit denken müssen, die von Einfluss auf die betreffenden Stoffe sein möchte. Nach dieser Richtung konnten aber sehr wenig Unterschiede bemerkt werden, was wohl davon herrühren mag, dass fragliche Stoffe zum grössten Theile, wenn nicht ganz, nicht als Reservestoffe anzusprechen sind, sondern als Excrete, die wohl zum Schutz gegen mancherlei Einwirkungen von aussen dienen sollen. Indess wurde doch bemerkt, dass die Cladonia rangiferina var. silvatica zur Sommerzeit eine gewisse Menge von Fettsäure producirt, während diese Säure in derselben Flechte zur Winterszeit, natürlich an demselben Orte gesammelt, fehlte. Ferner wurde in der Cladonia rangiformis zur Winterszeit, freilich nur einmal, ein Gehalt von Atranorinsäure beobachtet, während diese Säure in der Frühjahrs- und Sommerflechte fehlte. In wie weit die Jahreszeit auf die Resultate wirkte, welche bei der einheimischen und exotischen Usnea erhalten wurden, muss ich dahin gestellt sein lassen, als hierbei auch die Frage nach dem Substrat mit in Betracht kommt.

Dass das Substrat von Einfluss auf die Production dieser Stoffe ist, beweist am besten das Vorkommen von Caperin und Caperidin in der auf Eichen gewachsenen Parmelia caperata, die in der auf Obstbäumen und auf Granitfelsen gewachsenen Flechte fehlen. Aehnliches beobachtet man bei der gewöhnlichen Wandflechte, der Xanthoria parietina. Für diese Flechte ist es bekanntlich ganz gleichgültig, ob sie auf Pappeln, Weiden, Obstbäumen, oder auf Bretter- oder Felswänden wächst, überall producirt sie Physcion, das sich an der Oberfläche der Flechte ablagert und ihr die gelbe Farbe verleiht. Allein,

wenn diese Flechte auf Pinien übersiedelt, lässt die Physcion-production nach, die Flechte erscheint dementsprechend mehr und mehr grün und bildet nun Atranorin, mit welchen sie sich offenbar gegen gewisse äussere Einflüsse schützt, während der frühere Schutz des Physcions in Wegfall kommt. Bekanntlich findet sich eine grössere Anzahl Stoffe auf und in der Rindenschicht abgelagert und dazu gehört ganz besonders das Physcion wie das Atranorin. Eine andere Anzahl von Flechtenstoffen findet sich dagegen in der Markschicht, in und auf den Markhyphen abgelagert, für welchen Fall dann ganz besonders das Substrat in Betracht kommt. Jedoch scheinen hierbei auch klimatische Verhältnisse mit zu wirken, so dass wir beispielsweise in unserer Permelia perlata nur Atranorin beobachten können, während sich in der amerikanischen Flechte noch Vulpinsäure und Usninsäure diesem Körper zugesellen. Letztere Körper fehlen aber nicht nur in der javanischen Flechte und in der aus Britisch-Indien, sondern es stellt sich dafür in der letzteren Flechte im Perlatin gewissermassen ein Ersatz ein, während die Markschicht zum Theil grosse Mengen von Lecanorsäure bildet. Wie kräftig die klimatischen Verhältnisse dabei wirken, lässt sich unter anderem bei der Parmelia tiliacea beobachten, welche im Flachlande ziemlich selten vorkommt und da nur selten fructificirt, während sie in höheren Lagen häufig angetroffen wird und oft reichlich mit Apothecien ausgestattet ist. Auch die Cetraria pinastri und C. juniperina lieben die höheren Lagen und so manche Flechte ist im Hochgebirge, nicht im Tieflande anzutreffen. Schon das Colorit, das manche gefärbte im Hochgebirge wachsenden Flechten gegenüber den in den niederen Regionen gewachsenen, wenn sie da noch anzutreffen sind, zeigen, beweist zur Genüge, dass die Production dieser Stoffe von klimatischen Einflüssen zum nicht geringen Theil bedingt ist. Wir können daher sagen, dass der Gehalt der Flechten an diesen Stoffen bei ein und derselben Flechtenart häufig nicht constant ist, sondern durch Jahreszeit, Klima und Substrat nach Qualität und Quantität einer Aenderung unterworfen ist.

Aber nicht für alle diese Stoffe gilt diese Annahme, denn wir treffen andererseits auch Stoffe an, die für ein und dieselbe Flechtenart als constant zu betrachten sind. So finden wir die Usninsäure stets in Usnea barbata, woher dieselbe

immer genommen sein mag, oder die Lecanorsäure stets in Roccella tinctoria oder die Vulpinsäure stets in Evernia vulpina etc. Zudem finden wir beispielsweise die Usninsäure in unzähligen Flechten, welche im Bau etc. oft nicht die geringste Aehnlichkeit mit einander haben. Wenn daher auf diese Constanz die Bezeichnung und Artenabgrenzung der Flechten und womöglich die Classification derselben gestützt werden soll, so würde eine Begründung dafür thatsächlich fehlen.

In vielen Fällen sind diese Stoffe durch chemische Reactionen charakterisirt und lassen sich so in den Flechten nachweisen, während sie in anderen wieder direkt durch das Mikroskop beobachtet werden können, wie z. B. das Calycin in Lepra candelaris. Im ersteren Falle werden Färbungen zu erzielen gesucht und von den jetzigen Lichenologen Abkürzungen für die betreffenden Reagentien und deren Effekte gebraucht. So bedeutet K eine wässrige Aetzkalilösung, CaCl eine solche Lösung von unterchlorigsaurem Calcium, und das +-Zeichen, dass nach Anwendung des Reagenzes eine Färbung eintritt, das —-Zeichen, dass jede Färbung ausbleibt, ferner +—, dass eine Färbung entsteht, später aber wieder verschwindet, —+, dass die Färbung erst nach längerer Einwirkung des Reagenzes eintritt. Diese Reactionen haben aber keine andere Bedeutung als die von Fragezeichen; sie treten z. B. gleichzeitig auf bei Alectoria jubata, wenn man die Flechte von einem Baume an verschiedenen Stellen prüft. Das Gleiche ist bei Parmelia perlata der Fall. Auf den Eintritt oder das Ausbleiben solcher Reactionen eine Artenunterscheidung gründen zu wollen, scheint daher ebenfalls nicht zulässig zu sein.

Die nun in den Flechten anzutreffenden dafür charakteristischen Stoffe gehören mehreren Gruppen von Körpern an. So liegt einer grösseren Anzahl dieser Stoffe das Orcin zu Grunde, anderen wieder das damit homologe Betorcinol. Es würde zu weit führen, die bezügliche Gruppeneintheilung hier anzuführen, die für verhältnissmässig wenig Substanzen gegeben werden könnte, da bei einer grösseren Anzahl dieser Stoffe die Grundsubstanz noch nicht bekannt ist; dagegen scheint mir die Angabe der Verbreitung dieser Stoffe in den Flechten um so mehr sehr angezeigt zu sein, als gerade darüber in lichenologischen Werken, nicht minder aber auch

in chemischen Werken oft bedenkliche Fehler enthalten sind. Bei der folgenden Aufzählung und Zusammenstellung habe ich das Stärkemehl, den Mannit, das Phytosterin und das Trimethylamin, sowie die Oxalsäure, Fumarsäure und Bernsteinsäure als in anderen Pflanzen, namentlich in Phanerogamen enthaltene Stoffe übergangen. Auch die Farbstoffe habe ich übergangen, welche Bachmann[1]) in vielen Flechten beobachtete, weil für diese noch der Nachweis fehlt, dass dieselben wirklich einheitlich, keine Gemenge sind. Massgebend war für mich, ob der betreffende Flechtenstoff krystallisirbar ist, oder wenn dies nicht der Fall, dass er dann durch ein besonderes Verhalten ausgezeichnet ist, welches die Eigenartigkeit desselben erkennen lässt oder wenigstens wahrscheinlich macht.

Es sind also folgende Flechtenstoffe bis jetzt erhalten worden:

Atralinsäure in *Lecanora atra* var. *panormitata* (Paternò). Atranorin (H[2])) = Atranorsäure (Paternò und Oglialoro) in *Evernia prunastri* α) *vulgaris* (57, 246, Z) β) *gracilis* (57, 247,) *E. furfuracea* (57, 248, Z), *E. vulpina* (57, 244, Möller und Strecker, Spiegel), *Everniopsis Trulla* (Z), *Ramalina pollinaria* (57, 249), in *Stereocaulon coralloides*, *St. alpinum*, *St. incrustatum*, *St. denudatum*, *St. tomentosum*, *St. paschale*, *St. condensatum*, *St. pileatum*, *St. virgatum f. primaria*, *St. ramulosum*, *St. salazinum* und *St. vesuvianum* (Z), *Cladonia rangiferina* var. *vulgaris* (58, 468, Z), *Cl. rangifor-*

[1]) Ueber „nichtkrystallisirte Flechtenstoffe“ in Pringsheim's Jahrbüchern für wissenschaftliche Botanik, **21**, Heft 1.

[2]) Der Kürze wegen habe ich in den Klammern anstatt meines Namens nur dessen Anfangsbuchstabe angeführt oder durch Ziffern die Stelle in meinen in diesem Journal enthaltenen Mittheilungen I—III angezogen, wo das Nähere über den fraglichen Körper etc. zu finden ist. Aus dem gleichen Grunde habe ich für den Namen des Herrn Prof. Zopf nur Z angeführt und bemerke nur noch, dass dessen bezügliche Abhandlungen in den Annalen der Chemie **284**, 107—132, **288**, 38—73, **295**, 222—300, **297**, 271—312 und **300**, 322—357 enthalten sind. Aus den beiderseitigen Mittheilungen, sowie aus den betreffenden Artikeln im „Neuen Handwörterbuch der Chemie“, die meist von mir verfasst sind, ergeben sich sodann, mit ganz wenigen Ausnahmen, auch die weiteren Literaturnachweise, so weit solche etwa für die weitere chemische Untersuchung auf diesem Gebiete in Betracht kommen.

mis (57, 280, Paternò, Z), *Cetraria fahlunensis* (Z), *Parmelia caesia* (Z), *P. perlata* (57, 409, Z), *P. pertusa* (Z), *P. aleurites* (Z), *P. perforata* (Z), *P. Nilgherrensis* (Z), *P. olivetorum* [Z = *P. perlata* (H)], *P. saxatilis* var. *sulcata* (Z), *P. physodes* (57, 414, Z), *P. encausta* (Z), *Parmeliopsis hyperopta* (Z), *Physcia ciliaris* (58, 475, Z), *Ph. speciosa* (Z), *Ph. pulverulenta* β-*pityrea* (Z), *Ph. stellaris* α) *adpressa* b) *aipolia* (Z), — β) *adscendens* a) *tenella* (57, 436, Z), *Xanthoria parietina* (bisweilen, 57, 437), *Blastenia teicholytum* (58, 487), *Placodium saxicolum*, *Pl. melanaspis* und *Pl. crassum* (Z), *Hämatomma coccineum* (Z), *Lecanora sordida* var. *glaucoma* (58, 487, Z), — var. *Swartzii* (58, 488), *L. atra* (Paternò und Oglialoro, Z), — var. *grumosa* (Z), *L. effusa* (Z), *L. subfusca* (Z), *L. campestris* (Z), *L. cenisia* (Z), *Urceolaria scruposa* (bisweilen, 58, 498), *U. cretacea* (Z, nicht dagegen 58, 500), *Sphyridium placophyllum* (Z), *Pulveraria latebrarum* auf Urgesteinen (58, 542).

Atranorinsäure, $C_{18}H_{18}O_9+H_2O$, einmal in der im Dezember gesammelten *Cladonia rangiformis* gefunden (57, 292).

Atranorinsäure (Paternò) = Physciol (H), Zersetzungsprodukt des Atranorins.

Atranorsäure (H), hypothetische Säure, liegt dem Atranorin zu Grunde, deren Methylester letzteres ist.

Atrarsäure (Paternò) = Betorcinolcarbonsäuremethylester (57, 287).

Barbatin in *Usnea ceratina* (Chem. Ann. 284, 169).

Barbatinsäure in *Usnea barbata* (57, 240, Stenhouse und Groves) und *U. longissima* (57, 237, Z). Die verschiedenen Formen von *U. barbata* auf javanischen und ostindischen Chinarinden enthalten keine Barbatinsäure, und wahrscheinlich auch die auf südamerikanischen Chinarinden vorkommende Bartflechte.

Betaerythrin, Betaerythrinsäure in einer der *Angola* ähnlichen Roccellaart (Mentschutkin, Lamparter).

Blastenin in *Blastenia arenaria* (58, 485). Der von Bachmann in den Apothecien von *Blastenia percrocata* gefundene und für Emodin gehaltene Körper dürfte wohl mit Blastenin identisch sein.

Calycin in *Lepra candelaris* (58, 534, Z), *Cyphelium trichiale f.*

candelare (58, 534), *Pulveraria chlorina* auf Sandstein (Z) und Glimmerschiefer, Gneis (58, 534, Z), *Callopisma vitellinum* (Z), *Gasparrinia medians* (57, 445, Z), *Gyalechia aurella* (Z), [angeblich auch in *Candelaria concolor* (Z) s. unter Dipulvinsäure].

Caperatsäure in *Parmelia caperata* (57, 427).

Caperidin } in auf Eichen gewachsener *Parmelia caperata*
Caperin } (57, 431, 434).

Caprarsäure in *Parmelia caperata* (57, 423), *P. phylodes* (57, 414, Z) und *P. pertusa* (Z). Zopf nannte diese Säure nachträglich Physodalsäure.

Carbousninsäure in *Usnea barbata* auf südamerikanischen Chinarinden (H).

Ceratophyllin aus *Parmelia physodes* = Betorcinolcarbonsäuremethylester, ein Zersetzungsprodukt des Atranorins (H).

Cetrapinsäure = Vulpinsäure (57, 316).

Cetrarsäure nur in *Pertusaria communis* (58, 502).

Chrysocetrarsäure (Oxyvulpinsäure) in *Cetraria juniperina* und *C. pinastri* (57, 306, 307, Z). Zopf, der diese Säure in nicht ganz reiner Form untersuchte und ihr deshalb die Formel $C_{20}H_{16}O_6$ beilegte, nannte sie Pinastrinsäure.

Chrysophansäure, Chrysophyscin s. unter Physcion.

Coccellsäure in *Cladonia coccifera* (57, 274), *Cl. amauracraea* (Z) und *Cl. Floerkeana* (58, 472).

Dipulvinsäure in *Candelaria concolor* (57, 439). Zopf wollte in dieser Flechte Calycin gefunden haben, das allerdings grosse Aehnlichkeit mit Dipulvinsäure hat, sich aber in mehreren Punkten wesentlich davon unterscheidet.

Divaricatsäure in *Evernia divaricata* (57, 245, Z), *E. prunastri* var. *thamnodes* (Z) und *Hämatomma ventosum* (Z). Beim Erhitzen mit Kalilauge bildet sich Divaricatinsäure (Z); ob diese Säure mit der beim Kochen mit Barythydrat erhaltenen Säure (H) identisch ist, bleibt noch zu untersuchen und eben so, ob sich dabei Orcin bildet, da der für die Bildung des letzteren Körpers von Zopf beigebrachte Beweis zur Zeit unzulänglich ist.

Emodin s. unter Blastenin, vergl. auch Nephromin.

Erythrin (57, 257, Stenhouse) = Erythrinsäure (Heeren) in *Ochrolechia tartarea* (Heeren), *Roccella Montagnei* (57,

256, Stenhouse), *R. fuciformis* (57, 261) und *R. perunensis* (57, 261), wahrscheinlich in noch anderen Roccellaarten.

Everniin, ein Kohlehydrat, in *Evernia prunastri* (*α-vulgaris?*) (Stüde).

Everninsäure in *Evernia prunastri α) vulgaris* und *Physcia ciliaris*, vermuthlich durch Zersetzung der anfänglich vorhandenen Evernsäure oder Ramalsäure entstanden (58, 474).

Everniol in *Evernia furfuracea* (Z). Ich konnte diese Substanz in fraglicher Flechte nicht bemerken.

Evernsäure in *Evernia prunastri α) vulgaris* (57, 249, Stenhouse, Schwarz, Z), — *β) gracilis* (H) und *Ramalina pollinaria* (57, 248, Z).

Fragilin in *Sphaerophorus fragilis* und *Sp. coralloides* (Z).

Gyrophorsäure in *Umbilicaria pustulata* (58, 475, Stenhouse, Z), auch in *Gyrophora proboscidea*, *G. hisuta*, *G. polyphylla*, *G. deusta* und *G. hyperborea* (Z).

Hämatommsäure. Unter diesem Namen versteht Zopf den Aethylester einer Säure, die ich Hämatommsäure in der Annahme nannte, dass die *Hämatomma coccineum* thatsächlich diesen Ester liefere. Diese Annahme scheint sich freilich nicht als richtig zu erweisen, indem aller Wahrscheinlichkeit nach dieser Ester erst bei der betreffenden Untersuchung aus dem vorhandenen Atranorin entstand. Zopf will nun diesen Ester in mehreren anderen Flechten nachgewiesen haben, was darauf zurückzuführen sein wird, dass das betreffende Extractionsmittel Aethylalkohol enthielt und so zur Bildung dieses Esters Veranlassung gab.

Icmadophilasäure nennt Bachmann eine aus den Apothecien von *Iconadophila aeruginosa* dargestellte Substanz, von welcher eigentlich nur der Name bekannt ist.

Latebrid in auf Dolomit gewachsener *Pulveraria latebrarum* (58, 544), geht bei der Behandlung mit Kalilauge in Latebrarsäure über.

Lecanorol in *Lecanora sulfurea* (Paternò und Crosa), *L. atra* (Z), *L. atra* var. *grumosa* (Z).

Lecanorsäure in *Roccella tinctoria* (57, 264, Heeren, Schunck, Stenhouse), *R. portentosa* (57, 270), *R. canariensis* (57, 270), *R. sinensis* (57, 270), *Evernia prunastri* (bei Giessen gesammelt, Rochleder und Heldt), *Parmelia tiliacea* (58, 472), *P.*

fuliginosa (58, 473), *P. perlata* aus Java und Ostindien (57, 410), *Urceolaria scruposa* und *U. cretacea* (58, 500). Die von Zopf als Erythrinsäure angesprochene Säure aus *Parmelia olivaria* und die als Parmelialsäure genannte Säure aus *P. tiliacea* und *Urceolaria cretacea* sind damit identisch, während die Sordidasäure aus *Urceolaria scruposa* (H) orsellinsäurehaltige Lecanorsäure war.

Lecidol, Lecidsäure in *Lecidea cineroatra* (58, 508).

Leprarin in auf Sandstein, Porphyr, überhaupt kieselhaltigem Gestein gewachsene *Pulveraria latebrarum* (Z).

Leprarsäure in *Pulveraria chlorina* auf Glimmerschiefer und Gneis (58, 540).

Lichenin, ein Kohlehydrat, in verschiedenen Flechten, namentlich in *Cetraria islandica* (Berzelius, Schnedermann und Knop, Mulder).

Lichesterinsäure, Bezeichnung für fettartige Säuren in *Cetraria islandica* (57, 303, 58, 547, Schnedermann und Knop, Hilger und Buchner, Sinnbold).

Nephrin in *Nephromium polare* und *N. lusitanicum* (57, 442, 443).

Nephromin in *Nephromium lusitanicum* (57, 443).

Oxypulvinsäure, deren Methylester = Chrysocetrarsäure (s. dieselbe). Der Dimethylester scheint den ersteren Ester in den fraglichen Cetrarien zu begleiten.

Oxyroccellsäure in *Roccella Montagnei* (57, 256), *R. fuciformis* und *R. peruensis* (57, 261), *R. tinctoria* (57, 264) und *Pulveraria farinosa* (58, 545).

Paralichesterinsäure in einer noch nicht näher bestimmten Sorte von *Cetraria islandica* (58, 549).

Parellsäure (Schunck) = Psoromsäure (Spica, Z) = Squamarsäure (Z) = wahrscheinlich Zeorsäure (Z), in *Ochrolechia pallescens γ. parella* von Schunck entdeckt, in *Roccella tinctoria* (57, 270), *Darbishirella gracillima* (57, 272), *Stereocaulon coralloides*, *St. incrustatum*, *St. vesuvianum*, *St. denudatum* var. *α) genuinum* und wahrscheinlich in *St. tomentosum* (Z), *Cladonia pyxidata* (57, 274), *Placodium crassum* var. *caespitosum* (Spica), *Pl. crassum* (Z), *Pl. gypsaceum* (Z), *Lecanora varia* (Z), *Rhizocarpon geographicum* (58, 517, Z), *Catocarpus alpicolus* (Z) und in *Pulveraria latebrarum* (58, 542).

Parmelialsäure s. unter Lecanorsäure.

Patellarsäure (Weigelt) in *Urceolaria scruposa*. Wahrscheinlich liegt eine Verwechslung mit einer anderen Flechte vor (H).

Perlatin in *Parmelia perlata* aus Britisch-Indien (57, 412).

Pertusaren, Pertusaridin, Pertusarin, Pertusarsäure in *Pertusaria communis β variolosa* (58, 501).

Physcianin = Betorcinolcarbonsäuremethylester, ein Zersetzungsprodukt des Atranorins (57, 287).

Physciasäure (Paternò) = Physcion (H).

Physciol (H) = Atranorinsäure von Paternò, ein Zersetzungsprodukt des Atranorins (H).

Physcion (H) = Chrysophansäure (Rochleder und Heldt) = Parietin (Thomson) = Physciasäure (Paternò) = Chrysophyscin (Lilienthal) in sämmtlichen *Xanthoria*-Arten (57, 439), in *Gasparrinia elegans*, *G. murorum* und *G. decipiens* (57, 446, 447), sowie in *G. cirrhochroa* (Z) und *Callopisma aurantiarum β. flavovirescens* (Z).

Physodalin s. unter Physodsäure.

Physodalsäure s. unter Caprarsäure.

Physodin (Gerding) in *Parmelia physodes*, wahrscheinlich unreine Caprarsäure (57, 422).

Physodsäure in *Parmelia physodes* (57, 416) und *P. pertusa* (Z). Diese Säure wurde, wie ich früher anführte und was Zopf später bestätigte, von Zopf nicht ganz rein und ohne nähere Bezeichnung beschrieben. Zopf stellte dann nochmals diese Säure und zwar diesmal rein dar und versah sie mit der neuen Bezeichnung Physodalin, anstatt wie üblich, die schon vorhandene Bezeichnung Physodsäure anzuwenden.

Physol in *Parmelia physodes* (57, 415).

Pikrolichenin in *Pertusaria communis* = *P. amara* (*Variolaria amara*, Alms, A. Vogel), ist wahrscheinlich unreine Pertusarsäure (58, 501).

Pikroroccellin in einer afrikanischen, der Angolaflechte ähnlichen Flechte enthalten (Stenhouse und Groves).

Pinastrinsäure s. unter Chrysocetrarsäure.

Placodialin in *Placodium chrysoleucum* (Z).

Placodin, ein indifferenter Körper, in *Placodium melanaspis* (Z).

Pleopsidsäure in *Pleopsidium chlorophanum* (Z).

Propylpulvinsäure, wahrscheinlich in *Lecanora epanora* (Z).

Protocetrarsäure = Fumarylcetrarsäure in *Ramalina ceruchis* (57, 255), *Dendrographa leucophaea* (57, 272), *Cladonia rangiferina α) vulgaris* (58, 467), — *β) silvatica* (58, 469), *Cetraria islandica* (57, 295) und *Sticta Pulmonaria* (57, 441).

Psoromsäure s. unter Parellsäure.

Pulverarsäure in *Pulveraria farinosa* (58, 545).

Pulverin in *Pulveraria latebrarum* (58, 542).

Ramalsäure in *Ramalina pollinaria* (57, 253, Z).

Rangiformsäure in *Cladonia rangiformis* (57, 275, Paternò, Z).

Rhizocarpinsäure in *Rhizocarpon geographicum* (58, 517).

Rhizocarpsäure in *Rhizocarpon geographicum* (58, 511, 526, Z), *Gasparrinia elegans* (57, 446), *G. medians* (57, 445), *Pleopsidium chlorophanum*, *Raphiospora flavovirescens*, *Biatora lucida* und *Catocarpus alpicolus* (Z).

Rhizonsäure in *Rhizocarpon geographicum f. contiguum* (58, 527).

Roccellarsäure in *Roccellaria intricata* (57, 271).

Roccellinin in *Reinkella lirellina* (57, 271), von Stenhouse entdeckt und angeblich in *Roccella tinctoria* vom Cap der guten Hoffnung enthalten.

Roccellsäure, von Heeren, in *Ochrolechia tartarea* gefunden, in *Roccella Montagneï* (57, 256), *R. fuciformis* (57, 261), *R. peruensis* (57, 261), *R. tinctoria* (57, 264), *Lecanora sordida* var. *Swartzii* (58, 427), *L. cenisea* (Z) und in auf kieselhaltigem Gestein gewachsener *Pulveraria (Lepraria) latebrarum* (Z).

Salazinsäure in *Stereocaulon salazinum*, *Everniopsis Trulla*, *Parmelia perforata*, *P. Nilgherrensis (?)*, *P. excrescens*, *P. conspersa* und *P. acetalbum* (Z). Diese Säure konnte von mir in *Parmelia conspersa* (57, 435) nicht nachgewiesen werden; dieselbe scheint in naher Beziehung zur Usnarsäure (s. diese) zu stehen.

Solorinsäure in *Solorina crocea* (Z). Für die von Zopf für diese Säure aufgestellte Formel $C_{15}H_{14}O_5$ fehlt jede Controlle.

Sordidasäure s. unter Lecanorsäure.

Sordidin in *Zeora sordida* (Paternò). Konnte von Zopf in dieser Flechte nicht aufgefunden werden (s. auch 58, 488).

Sphaerophorin in *Sphaerophorus fragilis* (Z).

Sphaerophorinsäure in *Sphaerophorus fragilis*, vielleicht auch in *Sp. coralloides* (Z).

Squamarsäure s. unter Parellsäure.

Stereocaulsäure in *Stereocaulon alpinum*, *Parmelia saxatilis* var. *sulcata*, *Lecanora badia* und in auf Sandstein gewachsener *Pulveraria (Lepra, Lepraria) chlorina* (Z).

Stictinsäure ist nicht ganz gereinigte Protocetrarsäure.

Thamnolsäure in *Thamnolia vermicularis* (**58**, 465, Z).

Thiophansäure in *Lecanora sordida* var. *Swartzii* (**58**, 490).

Umbilicarsäure in *Gyrophora polyphylla* (**58**, 478, Z) und einigen anderen Gyrophora-Arten (Z).

Usnarin in *Usnea barbata* auf javanischen Chinarinden (**57**, 243).

Usnarsäure, desgleichen, steht vielleicht zur Salazinsäure in Beziehung, von welcher sie sich nur durch eine Reaction unterscheidet, welche die Usnarsäure nicht zeigt (**57**, 241).

Usnetinsäure in *Usnea barbata* auf südamerikanischen Chinarinden (Ber. **10**, 1326).

Usninsäure, von W. Knop in *Usnea barbata* aufgefunden und anfänglich Usneïn genannt, in dieser Flechte (**57**, 240, Stenhouse, Salkowski, Schwarz, Z), in *Usnea ceratina* (**57**, 243), *U. longissima* (**57**, 235, Z), *Alectoria sarmentosa* (Knop), *Ramalia calicaris* und *R. fraxinea* (Ann. Chem. **117**, 344), *R. ceruchis* (**57**, 255), *R. pollinaria* (**57**, 249), *R. fastigiata*, *R. farinacea*, *R. polymorpha* und *R. thamnodes* (Z), *Evernia prunastri α) vulgaris* (**57**, 247, Stenhouse, Z), *Cetraria juniperina* (**57**, 306, Z), *C. pinastri* (**57**, 307, Z), *Cladonia rangiferina β) silvatica* (**57**, 273, **58**, 469, Rochleder und Heldt, Stenhouse und Groves, Z), *Cl. alpestris* und *Cl. amaurocraea* (Z), *Cl. digitata*, *Cl. bellidiflora* und *Cl. macilenta* (Knop), *Parmelia perlata* auf südamerikanischen Chinarinden (Ann. Chem. **284**, 173), *P. caperata* (**57**, 435), *P. conspersa* (**57**, 435, Z), *Placodium saxicolum* (**58**, 481, Z), *Pl. gypsaceum*, *Pl. chrysoleucum*, *Pl. crassum* und *Pl. Lagascae* (Z), in *Hämatomma ventosum* (Z), *Lecanora atra* (Paternò und Oglialoro), *L. atra* var. *panormitata* (Paternò) und *L. (Zeora) sordida* (Paternò). Zopf konnte in der in Deutschland gesammelten *L. sordida* keine Usninsäure finden.

Variolarin in *Variolaria dealbata* DC. nach Robiquet; dasselbe ist wohl ein Zersetzungsprodukt eines darin enthaltenen Körpers.

Ventosarsäure in *Hämatomma ventosum* (Z).

Vulpinsäure in *Evernia vulpina* (57, 244, Bebert, Möller und Strecker, Spiegel, Z), *Parmelia perlata* aus Südamerika (57, 410), *Cyphelium chrysocephalum* (58, 533, Z), *Pulveraria chlorina*, auf Sandstein (Stein, Z) und auf Glimmerschiefer, Gneis (58, 540, Z).

Zeorin von Paternò angeblich in *Zeora (Lecanora) sordida* gefunden, in *Physcia caesia*, *Ph. speciosa* und *Ph. endococcina* (Z), *Hämatomma coccineum* (Z), *Placodium saxicolum* (58, 482, Z), *Dimelaena oreina* (Z) und *Urceolaria cretacea* (Z). In letzterer Flechte konnte diese Substanz von mir nicht aufgefunden werden.

Damit am Schlusse meiner Untersuchung angekommen, möchte ich vor allem meinen herzlichsten Dank allen den Herren wiederholt aussprechen, welche mich bei dieser Untersuchung namentlich seit der Veröffentlichung meiner ersten Mittheilung über diesen Gegenstand mit Rath und That unterstützt haben und zugleich die Bitte an dieselben, wie überhaupt an die Lichenologen richten, falls sie über etwas grössere Mengen der einen oder andern Flechte verfügen, mir dieselbe zur Untersuchung gütigst überlassen zu wollen. Selbst kleinere Mengen, 10—20 Grm., dürften bisweilen hinreichen, um die eine oder andere Frage bezüglich der darin enthaltenen Stoffe erledigen zu können. Weitere Mittheilungen über diesen Gegenstand behalte ich mir in jedem Falle vor.

Feuerbach bei Stuttgart, den 8. December 1898.

Ueber das Wismuthoxydul;

von

R. Schneider.

Eine unter den Mittheilungen aus dem chem. Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München kürzlich erschienene, von den Herren Vanino und Treubert verfasste Abhandlung[1]) über das *Wismuthoxydul* nöthigt mich, auf eine denselben Gegenstand betreffende Untersuchung zurückzukommen, die ich[2]) vor nun 45 Jahren ausgeführt habe und deren Ergebnisse seitdem, ohne jemals beanstandet oder widerlegt worden zu sein, in den meisten Lehrbüchern der unorganischen Chemie Aufnahme gefunden haben.

Die genannten Herren haben nämlich, wie gleich an dieser Stelle bemerkt sein mag, den Nachweis zu führen gesucht, dass das, was ich [und nach mir H. Schiff[3])] als Wismuthoxydul angesprochen und beschrieben habe, nichts Anderes gewesen sei, als ein Gemenge von met. Wismuth und Wismuthoxyd, woraus dann, wenn es sich wirklich so verhielte, folgen würde, dass alle meine Angaben über den betreffenden Gegenstand auf einen groben Irrthum und ungenaue Beobachtungen zurückzuführen seien. Dabei ist die von den genannten Herren versuchte Beweisführung in einem so bestimmten und absprechenden Tone gehalten, dass man glauben könnte, dieselbe sei auf unbedingt feste und völlig einwandfreie Argumente gegründet.

Dies ist indess, wie sich bei näherer Betrachtung zeigt, durchaus nicht der Fall; vielmehr erweisen sich die beigebrachten Argumente, weil auf unsicheren Grund gebaut, vor einer eingehenden wissenschaftlichen Kritik weder als stichhaltig noch als einwandfrei genug, um ohne Widerspruch und Berichtigung hingenommen werden zu können.

Dies zur Begründung der folgenden Bemerkungen.

---

[1]) Ber. **31**, 1113—1118 u. 2267—2272.
[2]) Pogg. Ann. **88**, 45 (1853).
[3]) Ann. Chem. **119**, 331 (1861).

Die Herren Vanino und Treubert haben zunächst — und zwar in ziemlich genauer Uebereinstimmung mit dem, was ich in meiner Original-Abhandlung (a. a. O. S. 47—54) bereits darüber mitgetheilt hatte — eine Uebersicht über die früheren, das Wismuthoxydul betreffenden Arbeiten gegeben. Dabei muss es auffallend erscheinen, dass sie an *dieser Stelle* ihrer Abhandlung meine Arbeit mit völligem Stillschweigen übergangen haben; während die Arbeiten von Thomson, Arppe, Heintz, Vogel und H. Schiff (1861) sämmtlich gebührende Erwähnung gefunden haben, ist allein die meinige (1853) des Vorzugs gewürdigt worden, nicht genannt zu werden.

Aus welchem Grund sich die Herren Vanino und Treubert dies Schweigen auferlegt haben, mag hier dahingestellt bleiben. Daraus, dass sie an einer späteren Stelle (gegen das Ende) ihrer Veröffentlichung anstatt meiner (überhaupt gar nicht angezogenen) Original-Abhandlung nur den in dies. Journ. [1] 58, 327 erschienenen Auszug daraus citirt haben, könnte zu ihrer Entschuldigung vielleicht geschlossen werden, dass ihnen meine Original-Abhandlung nicht zugänglich gewesen sei; da sie indess auch den Hauptinhalt jenes ihnen doch genau bekannten und sehr vollständigen Auszuges mit Stillschweigen übergangen haben und da sie doch für die (ebenso wie die meinige in Pogg. Ann. erschienenen) Original-Abhandlungen von Heintz und Arppe den Publikationsort zu finden gewusst und nachgewiesen haben, so bleibt die Nichterwähnung meiner Abhandlung immerhin mit einem Schein von Absichtlichkeit umgeben. Keinenfalls deckt sich dieses Verfahren mit den billigen Anforderungen, die man an eine correcte und vollständige Literatur-Nachweisung zu stellen berechtigt ist.

Demnächst haben die Herren Vanino und Treubert durch eine Reihe quantitativer Bestimmungen nachgewiesen, dass Wismuthoxydsalze — (es wurden Wismuthnitrat und Wismuthoxychlorid geprüft) — durch eine stark alkalische Lösung von Zinnchlorür, *im Ueberschuss* angewandt, unter Ausscheidung von met. Wismuth *vollständig* reducirt werden.

Wenn die genannten Herren aber (a. a. O. S. 1116) hinzufügen: „eine Annahme — (soll wohl heissen: ein Verhalten) —,

die bis jetzt in der Literatur nicht zu finden ist", so muss doch berichtigend bemerkt werden, dass dieses Verhaltens in der Literatur schon früher mehrfach (wenn auch ohne Beibringung von Zahlennachweisen) Erwähnung geschehen ist: ich selbst habe an verschiedenen Stellen meiner Abhandlung ausdrücklich betont, dass bei der Darstellung des Wismuthoxyduls ein Ueberschuss von Zinnchlorür (d. h. mehr als 1 Mol. auf 1 Mol. Bi_2O_3) wegen der Gefahr einer weiterschreitenden Reduction sorgfältig zu vermeiden sei. So heisst es a. a. O. S. 60:

> „ein entschiedener Ueberschuss desselben (des Zinnchlorürs) muss aber sorgfältig vermieden werden, weil sonst leicht etwas met. Wismuth zur Abscheidung kommt."

und auf S. 91:

> „ein Ueberschuss von Zinnchlorür aber wird, da dieses auf das Wismuthoxydul ferner reducirend einzuwirken vermag, zur Abscheidung met. Wismuths Veranlassung geben."

Diese Citate zeigen zugleich, wie viel und wie triftiger Grund vorhanden war, bei der Darstellung des Wismuthoxyduls von vornherein jeden Ueberschuss von Zinnchlorür consequent auszuschliessen. Ich habe daher auch, wie die Herren Vanino und Treubert ganz richtig bemerken, meinen sämmtlichen Versuchen die einfache Formelgleichung

$$Bi_2O_3 + SnO = 2BiO + SnO_2$$

zu Grunde gelegt — überzeugt, wie ich es schon damals war und wie ich es heute noch bin, dass dieselbe für den *richtig geleiteten* Reactionsverlauf zwischen gleichen Molekülen Wismuthoxyd und Zinnchlorür (in alkalischer Lösung) der allein zutreffende Ausdruck sei.[1])

---

[1]) Die an dieser Stelle im Text gemachte Angabe, auch Vogel und Schiff seien bei ihren Versuchen von den Voraussetzungen der vorstehenden Formelgleichung ausgegangen, ist nicht ganz zutreffend, denn Vogel hat nachweislich einen Ueberschuss von Zinnchlorür angewandt und kommt daher hier gar nicht in Betracht; Schiff dagegen hat — allerdings unter Vermeidung eines solchen Ueberschusses — in Gewichtsverhältnissen gearbeitet, die mit den Voraussetzungen jener Formelgleichung nicht coincidiren.

Wie er (Schiff) in einer Fussnote zu seiner Abhandlung (a. a. O. S. 331) ausdrücklich angegeben hat, sind (nach dem damaligen Brauche)

Dieser Auffassung glauben die Herren Vanino und Treubert nun *entschieden* widersprechen zu sollen und zwar sagen sie, a. a. O. S. 1117, wörtlich:

> „Dieser Reactionsverlauf scheint uns indessen nicht richtig interpretirt zu sein und wir müssen uns (zu) der Annahme hinneigen, dass das vermeintliche Oxydul nichts anderes ist als ein Gemenge von metallischem Wismuth und Wismuthmetahydrat, eine Behauptung, für die wir schon einige Beweise zu haben glauben und die wir demnächst durch eine grössere Versuchsreihe festzustellen hoffen."

Und nun folgt (zu Anfang der II. Mittheilung, a. a. O. S. 2267) die verheissene „*Feststellung*."

Da es sich in dem hier zunächst folgenden Abschnitt um den eigentlichen Kern der vorliegenden Streitfrage handelt und da die Herren Vanino und Treubert sich (in einem

---

bei der Berechnung seiner Analysen die älteren Atomgewichte (H = 1; O = 8 u. s. w.) zu Grunde gelegt worden. In diesem Sinne versteht sich daher die empirische Formel $SnBi_2O_6$, welche Schiff für die bei der Behandlung von Wismuthnitrat, bezw. von Wismuthoxyd mit verdünnter Zinnchlorürlösung in der Kälte erhaltene *gelbe Verbindung* aufgestellt hat. Unter Einführung der neueren Atomgewichte würde sich anstatt jener die Formel $SnBi_4O_6$ berechnen, welche als $4BiO,SnO_2$ gedeutet werden könnte. Hieraus folgt denn doch wohl, dass bei der Bildung der gelben Verbindung Zinnchlorür und Wismuthoxyd in einem anderen Verhältniss als in dem gleicher Moleküle auf einander gewirkt haben. Auch dürfte es einen wesentlichen Unterschied im Verlaufe der Reaction bedingen, je nachdem die Zersetzung — wie bei meinen Versuchen — in alkalischer Lösung oder — wie bei denen von Schiff — in neutraler (resp. schwach saurer) Lösung vor sich geht.

Doch ich will und darf Hrn. Schiff nicht weiter vorgreifen: er wird selbst am besten zu beurtheilen wissen, wie unter Zugrundelegung der neueren Atomgewichte die Ergebnisse seiner sorgfältigen Analysen zu deuten sind.

Wie dem aber auch sei: dass das schwarzgraue Pulver, welches Schiff bei fortgesetzter Behandlung der gelben Verbindung mit Kalilauge erhalten hat, wesentlich in *Wismuthoxydul* bestanden hat, dürfte umsoweniger zweifelhaft erscheinen, als seine Angaben über die Eigenschaften und die Zusammensetzung dieser Substanz sich nahezu vollständig mit den Beobachtungen decken, die ich an dem nach meinem Verfahren dargestellten Präparate gemacht habe.

nicht ganz einwandfreien Deutsch) bisweilen etwas unklar und unbestimmt ausdrücken, so halte ich, um Missverständnissen vorzubeugen, für geboten, sie in dem nächsten Passus mit ihren eigenen Worten und Zahlen reden zu lassen.

Nachdem unter Hinweis auf die obige Behauptung nochmals besonders betont worden ist, dass bei der Einwirkung von Zinnchlorür auf Wismuthoxyd „unter allen Verhältnissen“ Wismuth abgeschieden wird und zwar entsprechend der Formel:

$$Bi_2O_3 + 3\,Sn\begin{matrix}ONa\\ONa\end{matrix} = 2\,Bi + 3\,Na_2SnO_3,$$

heisst es a. a. O. S. 2267 und 2268 wörtlich folgendermaassen:

„Wir möchten hiermit im Folgenden den eingehenden experimentellen Beweis für unsere Ansicht erbringen und beweisen, dass man das schon von Berzelius in seinen Jahresberichten öfter erwähnte Wismuthoxydul auch auf nassem Wege nicht darzustellen vermag.

„Versetzt man eine alkalische Zinnchlorürlösung, die 0,2758 Grm. Zinnchlorür enthält, allmählich mit schwach saurer Wismuthlösung (0,01835 Grm. Wismuth in 1 Ccm.), so muss nach der von uns angenommenen Formel diese Menge Zinnchlorür 35,4 Ccm. der Wismuthlösung zu Metall reduciren; findet aber die Bildung von Wismuthoxydul nach der Gleichung

$$Bi_2O_3 + Sn(ONa)_2 = 2\,BiO + Na_2SnO_3$$ [1])

statt, so wird nach einem Zusatz von 106 Ccm. der Wismuthlösung „Wismuthoxydul“ ausfallen müssen.

„Der practische Versuch zeigte nun folgende Erscheinungen:

„Bei langsamem, vorsichtigem Zusatz bis zu etwa 35 Ccm. der Wismuthlösung entstand ein tiefschwarzer Niederschlag von metallischem Wismuth, bei 35—37 Ccm. eine bläulichgraue Fällung von fein vertheiltem Metall mit

[1]) In dieser Formelgleichung ist nach dem ersten Pluszeichen und vor dem Zeichen $Sn(ONa)_2$ der Coëfficient 2 eingeschaltet; ich habe denselben einfach weggelassen, da es sich hier offenbar um einen der auffallend zahlreichen Druckfehler handelt, denen man in der vorliegenden Abhandlung begegnet.

Hydroxyd bezw. Oxychlorid gemengt. Liess man kurze Zeit absitzen und setzte dann aufs Neue Wismuthlösung zu, so bildete sich auf den dunkelgefärbten Niederschlägen eine voluminöse, flockige Schicht von reinem, weissem Wismuthhydrat und Oxychlorid, während nach der alten Formel noch bis zu einem dreimal grösseren Zusatz von Zinnchlorür[1]), nämlich bis zu 106 Ccm., schwarzes oder schwarzgraues Oxydul ausfallen musste."

Bezüglich der mitgetheilten Versuchszahlen wird auf die Note[2]) verwiesen; zur Sache selbst aber findet sich Folgendes zu bemerken:

Die Herren Vanino und Treubert haben — wohl ohne sich die bedenklichen Consequenzen dieses Verfahrens klar zu machen — die schwach saure titrirte Wismuthlösung „langsam und vorsichtig" der Gesammtmenge der alkalischen Zinn-

---

[1]) Es wurde ja doch aber die titr. Wismuthlösung der Zinnchlorürlösung zugesetzt!

[2]) Enthielt die angewandte titr. Wismuthlösung im Kubikcentimeter 0,01835 Grm. Wismuth, so waren in 35 Ccm. derselben 35 × 0,01835 = 0,6422 Grm. Wismuth enthalten. Da nun ausdrücklich angegeben ist, dass bis zum vollendeten Zusatz von 35 Ccm. der titr. Wismuthlösung dauernd ein tiefschwarzer Niederschlag von met. Wismuth gefallen sei, so musste doch nothwendig in der angewandten alkalischen Zinnchlorürlösung die zur Ausfällung jener 0,6422 Grm. Wismuth erforderliche Menge Zinnchlorür enthalten sein. Diese aber ist nicht — wie es im Text heisst — 0,2758 Grm., sondern 0,8753 Grm. $SnCl_2$. Da nämlich 1 Mol. Bi_2O_3 zur völligen Reduction 3 Mol. $SnCl_2$ (oder SnO) erfordert, so gilt (wenn Bi = 208 und Sn = 118) die Proportion

$$\begin{matrix} 2\,Bi & 3\,SnCl_2 \\ 416 & : \; 567 \; = \; 0{,}6422 : x; \end{matrix} \qquad x = 0{,}8753 \text{ Grm. } SnCl_2.$$

Wie die Herren Vanino und Treubert zu der Zahl 0,2758 Grm. $SnCl_2$ gekommen sind, ist mir — wofern nicht ein blosser Druckfehler vorliegt — durchaus unerfindlich. Sollte aber wirklich nur diese Menge angewendet sein, so würde dadurch von den 35 Ccm. titr. Wismuthlösung nur ein Theil (etwa ein Drittel) zu Metall reducirt worden sein; dann aber hätte in der auf Zusatz von 106 Ccm. Wismuthlösung erhaltenen Gesammtfällung nicht $^1/_3$ des Wismuthgehaltes als Metall enthalten sein können, wie dies die Herren Vanino und Treubert auf S. 2269 ihrer Abhandlung doch ausdrücklich angegeben haben.

Der hier offenbar vorliegende Widerspruch bedarf dringend der Aufklärung.

chlorürlösung — (wohlgemerkt: nicht umgekehrt die Zinnlösung zur Wismuthlösung) — hinzugefügt. Offenbar aber war bei diesem modus procedendi *in jedem Zeitpunkte der Fällung Zinnchlorür im Ueberschuss vorhanden* und die Reaction *musste* sich daher im ersten Drittel ihres Verlaufes (d. h. bis zum Verbrauch jener 35 Ccm. Wismuthlösung) unter Abscheidung von met. Wismuth nach der Gleichung

$$Bi_2O_3 + 3SnO = 2Bi + 3SnO_2$$

vollziehen. Selbstverständlich konnte, nachdem auf diese Weise das Zinnchlorür oxydirt war, bei weiterem Zusatz der titrirten Wismuthlösung (bis zum Gesammtverbrauch von 105 oder 106 Ccm.) zu der alkalischen Flüssigkeit Nichts als weisses Wismuthhydroxyd gefällt werden.

Die Reaction verlief demnach in zwei ziemlich scharf gegen einander abgegrenzten Phasen: in der ersten wurde met. Wismuth, in der zweiten Wismuthhydroxyd gefällt; die Gesammtfällung *musste* also ein Gemenge beider Stoffe sein, und zwar — da nur $^1/_3$ des angewendeten Wismuthoxyds zu Metall reducirt wurde — ein aus $Bi + Bi_2O_3$ bestehendes Gemenge. Die Bildung von Wismuthoxydul aber war *unter diesen Umständen* ein Ding der Unmöglichkeit.

Aus Vorstehendem ist ersichtlich, dass die Herren Vanino und Treubert unter Versuchsbedingungen gearbeitet haben, die den für die Darstellung des Wismuthoxyduls von mir gegebenen Vorschriften *schnurstracks zuwiderlaufen*, denn das gerade ist das Wesentliche an diesen Vorschriften, dass sie *jedes auch nur vorübergehende Auftreten von überschüssigem Zinnchlorür während des ganzen Verlaufes der Reduction mit voller Strenge verbieten*, da nur wenn dieser Bedingung stricte entsprochen ist, Wismuthoxydul entstehen und bestehen kann.

Hätten die Herren Vanino und Treubert diesen Vorschriften[1]) etwas mehr, als sie für angezeigt gehalten haben, Beachtung geschenkt, — hätten sie wenigstens (unter sonst geeigneten Versuchsbedingungen) die Zinnlösung der Wismuthlösung (nicht umgekehrt) — langsam zugesetzt, so würden sie vermuthlich keine Ausscheidung von met. Wismuth, sondern Er-

[1]) Vergl. meine Originalabhandl. a. a. O. S. 60—85 u. 89—91.

scheinungen beobachtet haben, die nur als auf der Bildung von Wismuthoxydul beruhend gedeutet werden konnten.

Um auf einen analogen Fall hinzuweisen, erinnere ich die Herren Vanino und Treubert daran, dass es einen grossen Unterschied bedingt, ob man zu einer Lösung von Quecksilberchlorid eine Lösung von Zinnchlorür (unter Vermeidung eines Ueberschusses) zusetzt oder ob man umgekehrt die Quecksilberlösung der Zinnchlorürlösung hinzufügt. Im ersteren Falle wird bekanntlich nach der Gleichung

$$2\,HgCl_2 + SnCl_2 = 2\,HgCl + SnCl_4$$

rein weisses Quecksilberchlorür (Calomel) gefällt; im zweiten Falle dagegen greifen, weil sich das Zinnchlorür von Anfang im Ueberschuss befindet, die Bedingungen der Gleichung

$$HgCl_2 + SnCl_2 = Hg + SnCl_4$$

Platz, d. h. der entstehende Niederschlag färbt sich sehr schnell dunkel schwarzgrau in Folge der Ausscheidung von metallischem Quecksilber.

Ganz ähnlich verhält es sich mit der Wechselwirkung zwischen Wismuthoxyd und Zinnchlorür (in alkalischer Lösung): auch hier kann der Erfolg ein ganz verschiedener sein, je nachdem die Zinnchlorürlösung der Wismuthlösung oder umgekehrt diese der Zinnchlorürlösung zugesetzt wird. — Die Herren Vanino und Treubert haben sich — anscheinend ohne jedes Bedenken — für die letztere Alternative entschieden und sie sind dadurch — wenigstens soweit es sich um die Bedingungen für die Abscheidung des Wismuthoxyduls handelt — in einen empfindlichen Fehler verfallen.

Fehlerhafte Versuche aber pflegen zu fehlerhaften Schlüssen zu führen. Ein solcher fehlerhafter Schluss war es, wenn die Herren Vanino und Treubert glaubten, aus ihrem obigen Versuche ohne Weiteres folgern und es (a. a. O. S. 2270) gleich einem unumstösslichen Dogma proclamiren zu dürfen: dass für den Reactionsverlauf zwischen gleichen Molekülen Zinnchlorür und Wismuthoxyd (in alkalischer Lösung) die Formelgleichung

$$3\,Bi_2O_3 + 3\,Na_2SnO_2 = 2\,Bi + 2\,Bi_2O_3 + 3\,Na_2SnO_3$$

der allein zulässige Ausdruck sei und dass demgemäss bei dieser Reaction unter keinen Umständen Wismuthoxydul, son-

dern stets ein Gemenge von met. Wismuth und Wismuthoxyd ($Bi_2 + 2\,Bi_2O_3$) erhalten werde.

Für das fehlerhaft eingeleitete und durchgeführte Verfahren der Herren Vanino und Treubert ist die vorstehende Formelgleichung allerdings ein zutreffender Ausdruck; für den nach meinen Angaben richtig und zweckentsprechend geleiteten Reductions-Process dagegen bleibt die einfache Formelgleichung

$$Bi_2O_3 + SnO = 2BiO + SnO_2$$

nach wie vor in voller Geltung.

Der ganze im Vorstehenden besprochene Versuch, wie die Herren Vanino und Treubert ihn nun einmal ausgeführt haben, beweist also gegen die Existenz und die Darstellbarkeit des Wismuthoxyduls nicht das Geringste; wohl aber zeigt er deutlich, wie man es anzufangen habe, *um kein Wismuthoxydul zu erhalten.*

Aehnliches gilt von dem nun folgenden, auf S. 2269 oben besprochenen Versuche, zu welchem der Leser mit den (mir nicht ganz verständlichen) Worten hinübergeleitet wird:

„Auch konnten die möglichen Vorsichtsmaassregeln hingegen keine Anwendung finden, da die folgenden Versuche in allem Wesentlichen nach den für die Darstellung des Wismuthoxyduls angegebenen Vorschriften ausgeführt werden mussten. Zuerst wurde Wismuthchlorid mit derjenigen Menge alkalischer (?) Zinnchlorürlösung versetzt, die nach der von uns aufgestellten Formel hinreichend ist, um alles Wismuth als Metall auszufällen."

Dann heisst es weiter über die Versuchszahlen:

„40 Ccm. einer Wismuthlösung mit 0,7316 Grm. Wismuthgehalt wurden mit 18,62 Ccm. (0,9946 Grm. $SnCl_2$) Zinnchlorürlösung in überschüssiges Alkali gegossen."

Nach der äusseren Ausführung dieses Versuches — (Eingiessen der gemischten Lösungen von Wismuthchlorid und Zinnchlorür in einen Ueberschuss von Kalilösung) — hätte man glauben können, es handle sich hier um eine genaue An-

passung an das zweite zur Darstellung des Wismuthoxyduls von mir (a. a. O. S. 89—91) angegebene Verfahren, welches die Herren Vanino und Treubert auf S. 2270 ihrer Abhandlung citirt und welches sie sogar mit ebenso nachsichtiger wie zweifelvoller Anerkennung als das „anscheinend brauchbarste Verfahren" bezeichnet haben.

Dem ist aber nicht so. Obgleich es in dem kurz vorhergehenden Satze (s. oben) hiess, dass „die folgenden Versuche in allem Wesentlichen nach den für die Darstellung des Wismuthoxyduls angegebenen Vorschriften ausgeführt werden mussten" und obgleich ich die Anwendung *gleicher Moleküle* von Wismuthoxyd und Zinnchlorür ausdrücklich vorgeschrieben habe, sind auf 0,7316 Grm. Wismuth 0,9946 Grm. Zinnchlorür, also auch bei diesem Versuche *auf 1 Mol. Bi_2O_3 wieder 3 Mol. $SnCl_2$* angewendet worden, bei welchem Verhältniss natürlich *kein Wismuthoxydul entstehen konnte*, dagegen *der ganze Wismuthgehalt* der Lösung *als Metall ausgefällt werden musste.*

Gegen die Existenz des Wismuthoxyduls beweist daher auch dieser Versuch — ebenso wie der vorige — durchaus Nichts. Dagegen regt er zu der Frage an: warum die Herren Vanino und Treubert nicht durch einen *genau nach meiner Vorschrift* ausgeführten Versuch jenes „anscheinend brauchbarste Verfahren" geprüft haben, um so auf die kürzeste und einfachste Art zu entscheiden, ob das dabei erhaltene Präparat Wismuthoxydul oder nur ein Gemenge von Wismuth und Wismuthoxyd sei.

Mögen die Gründe, aus denen sie dies unterlassen haben, gewesen sein, welche sie wollen: es bleibt im höchsten Grade auffallend und befremdlich, dass sie von der Beschreitung des sichersten Weges, mich — wenn möglich — zu widerlegen, gänzlich Abstand genommen haben.

Ob nun die im Vorstehenden besprochenen experimentellen Darbietungen der Herren Vanino und Treubert mit Recht als die verheissene „*Feststellung*" ihrer oben S. 565 citirten Behauptung betrachtet werden können, dürfte denn doch nach dem Mitgetheilten einigen nicht unbegründeten Zweifeln unterliegen. Sicher ist, dass sie gegen die Existenz und Darstell-

barkeit des Wismuthoxyduls nicht einen einzigen haltbaren Beweis erbracht haben.

Mit ebenso zweifelhaftem Erfolge haben sie sich bemüht, alle für die Existenz des Wismuthoxyduls von anderer Seite beigebrachten Argumente als hinfällig und unzutreffend zu erweisen. Der Umstand, dass sie sich dabei mit einzelnen feststehenden Thatsachen in Widerspruch gesetzt, — dass sie andere sehr beachtenswerthe Thatsachen entweder völlig ignorirt oder unrichtig gedeutet haben, gereicht ihrer Beweisführung indess nicht eben zur Empfehlung und lässt in mancher Hinsicht eine Richtigstellung der Thatsachen angezeigt erscheinen.

Da heisst es z. B. in ihrer Abhandlung S. 1117 unten:

„Weiter finden wir als Eigenschaften des Wismuthoxyduls in der Literatur, dass es wie Zunder verbrennt und beim Reiben Metallglanz annehme — Eigenschaften, die auch feinvertheiltes, trocknes Wismuth zeigt."

Daneben halte man die in meiner Abhandlung (a. a. O. S. 94) verzeichnete Notiz, wonach das Wismuthoxydul ein grauschwarzes, schweres Pulver darstellt, welches *unter dem Polirstahl* einen tief schwarzen, *durchaus nicht metallischen Strich* giebt.

Nicht einmal einer kurzen Erwähnung werth gehalten haben die Herren Vanino und Treubert die von Schiff und mir (a. a. O. S. 72—77) dargestellten und genau untersuchten *Bismutho-Stannate*, in denen nach Ausweis ihres ganzen Verhaltens Wismuthoxydul als Basis fungirt, was denn doch wohl als ein nicht zu unterschätzender Beweis für dessen Existenz erachtet werden darf.

Völlig unbeachtet und unwiderlegt geblieben sind ferner die so charakteristischen und *zweifellos auf der Bildung von Wismuthoxydul beruhenden* Erscheinungen, die beim Vermischen einer (durch Weinsteinsäure klar gehaltenen) schwach alkalischen und stark verdünnten Wismuthlösung mit einer verdünnten alkalischen Lösung von Zinnchlorür beobachtet werden — vorausgesetzt, dass auf 1 Mol. Bi_2O_3 *nicht mehr* als 1 Mol. $SnCl_2$ zur Action gelangt.

Nur ganz kurz sei hier daran erinnert, dass eine solche (bei Luftabschluss bereitete) Mischung sich sehr bald zu bräunen beginnt, um allmählich eine gesättigt dunkelkastanienbraune Farbe anzunehmen.[1]) Obgleich in stärkerer Schicht undurchsichtig, bleibt dieselbe, wie eine Verdünnungsprobe zeigt, völlig klar, zum Beweise dafür, dass *kein met. Wismuth darin ausgeschieden* ist. — Dem freien Luftzutritt ausgesetzt, entfärbt sich die braune Mischung (unter Rückbildung von Bi_2O_3) von der Oberfläche aus allmählich vollständig, ohne einen unlöslichen Rückstand zu hinterlassen, woraus gleichfalls folgt, dass die Reduction nur bis zur Bildung von Wismuthoxydul, *nicht bis zur Ausscheidung von met. Wismuth* fortschreitet.

Dass die braune Mischung das Wismuth wirklich als Oxydul (neben Zinnsäure) enthält, ergiebt sich ferner mit einfacher Consequenz daraus, dass dieselbe beim Einleiten von Schwefelwasserstoff (während das Zinn als Sulfostannat gelöst bleibt) einen schwarzen, zinnfreien Niederschlag giebt, der sich, wie ich früher[2]) gezeigt habe, als die dem Oxydul entsprechende Schwefelungsstufe, d. h. als *Einfach-Schwefelwismuth* (BiS) ausweist.

Ueber alle diese Thatsachen, die laut und deutlich für die Existenz des Wismuthoxyduls sprechen, mit Schweigen hinwegzugleiten, mag für die Herren Vanino und Treubert allerdings weit leichter und bequemer gewesen sein als der Versuch, ihre obigen Behauptungen mit diesen Thatsachen in Einklang zu bringen.[3])

Selbst die zahlreichen Analysen, die Schiff und ich (a. a. O. S. 88 u. 93) mit dem von uns (und zwar nach verschiedenen Methoden) erhaltenen Wismuthoxydul angestellt haben, — Ana-

[1]) Die Reaction ist eine so in die Augen springende und brillante, dass sie sich, wie ich glaube, für die Zwecke der qualitativen Analyse bei der Nachweisung des Wismuths unter Umständen mit Vortheil werde benutzen lassen.

[2]) Pogg. Ann. 97, 480.

[3]) Es fällt auf, dass die Herren Vanino und Treubert solche nicht unwichtigen Thatsachen ganz übergangen haben, während sie auf andere, weit weniger belangreiche Erscheinungen, die nicht gerade zu Gunsten des Wismuthoxyduls zu sprechen scheinen, ziemlich ausführlich eingegangen sind.

lysen, welche übereinstimmend zu der Formel BiO führen, liefern nach der Ansicht der Herren Vanino und Treubert durchaus noch keinen Beweis für die Existenz des Wismuthoxyduls.

Mit Zähigkeit an der Annahme festhaltend, dass unser „vermeintliches Oxydul" nur als ein Gemenge von der Zusammensetzung $Bi + Bi_2O_3$ zu betrachten sei, tragen sie, da dies Gemenge ebenso wie das Wismuthoxydul auf je 1 At. Wismuth 1 At. Sauerstoff enthält, da also beide die gleiche procent. Zusammensetzung haben, nicht Bedenken, aus diesem Zahlenverhältniss ohne Weiteres den mehr als gewagten Schluss zu ziehen, dass wir (Schiff und ich) *überhaupt nicht wirklich Wismuthoxydul, sondern anstatt dessen jenes, nur irrthümlicherweise von uns für Wismuthoxydul angesehene Gemenge der Analyse unterworfen haben!*

Offensichtlich soll dieser Auffassung noch besonderer Ausdruck gegeben werden durch die auf S. 2271 oben verzeichneten Worte:

> „Nach der geeigneten Behandlung mit Kalilauge resultirt demnach ein Gemenge von 1 Theil Wismuth und 2 Theilen Wismuthoxyd, welches genau 1 Theil Wismuth auf 1 Theil Sauerstoff enthielt."[1])

— Worte, aus denen man zugleich mit einiger Verwunderung ersieht, dass die Herren Vanino und Treubert *die elemen-*

Dies gilt z. B. für das angebliche Auftreten von Wismuthoxydul in einer mit Bi_2O_3 behandelten Phosphorsalzperle, welches, da es niemals mit voller Sicherheit nachgewiesen ist, kaum noch einer besonderen Widerlegung bedurft hätte.

Von etwas grösserer Bedeutung ist die sogen. Amalgamationsprobe, gegen deren Beweiskraft im vorliegenden Falle die genannten Herren — wohl nicht ganz mit Unrecht — Zweifel erhoben haben; da ich indess auf diesen Gegenstand bei späterer Gelegenheit näher einzugehen beabsichtige, so enthalte ich mich hier weiterer Bemerkungen darüber.

[1]) Diese Worte nebst den denselben (auf S. 2270) unmittelbar vorangehenden belehrenden Auseinandersetzungen sind zwar zunächst und ausdrücklich an die Adresse von H. Schiff gerichtet, doch glaube ich bei der nahen Uebereinstimmung meiner bez. Angaben mit denen von Schiff nicht fehlzugehen, wenn ich jene Worte zugleich an und gegen mich gerichtet betrachte, worauf ohnehin der ganze Zusammenhang, in dem sie stehen, mit Deutlichkeit hinweist.

taren Begriffe von „Atom“ und „Theil“ miteinander confundiren.

Hätten die genannten Herren jemals reines Wismuthoxydul vor sich gehabt und hätten sie dasselbe unter dem Mikroskop mit jenem Gemenge[1]) verglichen, so würden sie wohl selbst nicht an die Möglichkeit einer Verwechselung beider Stoffe gedacht haben, denn sie würden gegenüber einem vollkommen gleichmässigen grauschwarzen Pulver ein buntscheckiges Durcheinander von hellen und dunkeln Partikeln bemerkt haben, welches letztere selbst vom ungeübtesten Auge auf den ersten Blick als ein Gemenge und nicht als eine homogene Verbindung erkannt wird.

Nur wir — Herr H. Schiff und ich — wir werden für fähig gehalten, dies Gemenge unbesehen für eine homogene Verbindung, *eben für Wismuthoxydul genommen zu haben.*

Ich glaube diese Insinuation, soweit sie mich angeht, als eine — venia sit dicto — geradezu *dreiste Zumuthung* mit aller Entschiedenheit zurückweisen zu sollen.

Zum Schluss folgen dann endlich die auf den Ton absprechender Ueberlegenheit gestimmten Worte:

„Damit sind die Vorgänge bei der Darstellung des Oxyduls klar (?) gelegt und aus dem bisher Gesagten ergiebt sich zur Genüge (?), dass der Process, der bei der Einwirkung einer Lösung von alkalischem Zinnchlorür in Natronlauge auf Wismuthsalze sich abspielt, einfach der Gleichung

$$Bi_2O_3 + 3\,Sn\begin{matrix}ONa\\ONa\end{matrix} = 2\,Bi + 3\,Na_2SnO_3$$

entspricht und nicht der bisher angenommenen

$$Bi_2O_3 + Sn(ONa)_2 = 2\,BiO + Na_2SnO_3.“$$

Und damit wäre denn — wenigstens anscheinend — das Wismuthoxydul glücklich aus der Welt geschafft — aber eben

[1]) Ich habe nach dem Verfahren der Herren Vanino u. Treubert ein solches Gemenge dargestellt, welches zu etwa $^1/_3$ aus met. Wismuth und zu $^2/_3$ aus Wismuthhydroxyd bestand. Dasselbe giebt (nach dem Trocknen bei 105°) zerrieben ein aschgraues Pulver, während das Wismuthoxydul als feines Pulver fast rein schwarz erscheint.

nur anscheinend und nur für solche, die nicht urtheilsfähig genug sind, um die den Argumenten der Herren Vanino und Treubert anhaftenden Blössen und Schwächen gehörig würdigen und durchschauen zu können.

Nach den vorstehenden Darlegungen wird es verständlich sein, wenn ich es gegenüber den von den Herren Vanino und Treubert erhobenen Einwänden nicht der Mühe für werth gehalten habe, meine älteren Angaben über das Wismuthoxydul einer eingehenden Revision zu unterwerfen. Ich habe mich dazu umsoweniger bewogen gefunden, als ich seit Jahren im Sommersemester eine Vorlesung über die wichtigsten Wismuthverbindungen zu halten pflege und bei den damit verbundenen experimentellen Vorführungen wiederholt Veranlassung gehabt habe, auch auf die das Wismuthoxydul betreffenden früheren Angaben prüfende Rückblicke zu werfen. Da sich hierbei diese Angaben in allen wesentlichen Punkten als richtig erwiesen haben, so habe ich Nichts zurückzunehmen, behalte mir indess vor, in einer besonderen Abhandlung auf den Gegenstand zurückzukommen und auf Grund neuerer Versuche dem früher Mitgetheilten einige Ergänzungen hinzuzufügen, die vielleicht bei späteren Untersuchungen über denselben Gegenstand als nützliche Anhalts- und Anknüpfungspunkte dienen können.

Berlin, im October 1898.

Register

für die zwei Bände des Jahrgangs

1898.

Journal für praktische Chemie

Neue Folge.

Band **57** und **58**.

Sachregister.

Absaugkolben, ein neuer A. (R. Walther) **57**, 544.

Acetonitril, über die Benzoylderivate des A.s u. das Mono-p-tolayl-A. (O. Seidel) **58**, 129; über das Monobenzoylacetonitril - Cyanacetophenon S. 134; Einwirkung von Phenylhydrazin auf p-Toluyl-A. bez. p-Tolucetodinitril S. 144; Einwirk. von Hydroxylamin auf dens. Körper S. 146; Einw. von Diphenylhydrazin sowie von Hydrazinsulfat auf Cyanacetophenon S. 149; über das Dibenzoyl-A. S. 151; über das Tribenzoyl-A. S. 155.

Acetophenon, Cyan-A. s. Acetonitril.

Acetylcaproyl, über das A. (G. Ponzio u. O. Prandi) **58**, 401.

Acetylentetrabromid, zur Kenntniss des A.s (K. Elbs u. J. Newmann) **58**, 245; Reduction des A.s S. 246; Einwirkung von Aminen u. Ammoniak auf A. S. 247; Umwandlung des A.s in Hexabromäthan S. 249.

Aethylen, über das Methyldiäthyl-Ae. (M. Saytzeff) **57**, 38.

Aldazine, zur Kenntniss der A. der Fettreihe u. der Umlagerungen derselben (Ad. Franke) **58**, 464, s. a. Ketazine.

Aldehyde, A. des Lemongrasöls (W. Stiehl) **58**, 73; Uebergänge der drei Lemongras-A. in einander S. 91; Beziehung dieser Aldehyde zu den Veilchenketonen S. 98.

Alkohol, über den dreiwerthigen A. aus Allyldipropylcarbinol (A. Bogorodsky) **57**, 35.

Allyläthylphenylcarbinol, über das A. (A. Bogorodsky u. J. Ljubarsky) **57**, 44.

Allyldipropylcarbinol, über den dreiwerthigen Alkohol aus A. (A. Bogorodsky) **57**, 35.

Allylmethyltertiärbutylcarbinol, über A. (Al. Gnedin) **57**, 104.

Aluminium, A. u. Stickstoffwasserstoff (Th. Curtius u. J. Rissom) **58**, 297.

Amidine, Beiträge zur Kenntniss isomerer Methenyl-phenyl-tolyl-A. (O. Zwingenberger u. R. Walther) **57**, 209.

p-Amidobenzaldehyd, zur Kenntniss des p-Am.s (R. Walther u. W. Bretschneider) 2. Abhandlung **57**, 535; Darstellung von Oxybenzaldehyd aus p-A. S. 538.
Ammonium, über Stickstoff-A. (Th. Curtius u. J. Rissom) **58**, 271, 302.
Anisaldehyd, Jodirung des A.s (J. Seidel) **57**, 206, 495.
Apparate, Desinfectionsapparat (R. Walther u. A. Schlossmann) **57**, 521; zwei A. für den Gebrauch im organisch-chemischen Laboratorium (Tr. Wolff). Halter für Schmelzpunktsröhrchen **57**, 547; Exsiccatoren-Einsatz S. 548; s. a. Absaugkolben, Radiometer.
Association s. Molekularassociation.
Atranorin (O. Hesse) **57**, 274, 280, 288; **58**, 490.
Atranorinsäure (O. Hesse) **57**, 275, 284, 292.
Atrarsäure s. β-Orcinolcarbonsäuremethylester.
Azide, A. der Metalle (Th. Curtius u. J. Rissom) **58**, 266 ff. A. s. a. Hydrazide.
Azimidobenzol, über Ketochloride u. o-Diketone des A.s (Th. Zincke) **57**, 319; über Ketochloride und o-Diketone des Phenyl-A.s u. des Phenylpseudo-A.s (Th. Zincke u. E. Petermann) **58**, 234.
Azine s. Aldazin, Benzalazin, Ketazine, Triazin.
Azodicarbonanilid (A. Burkhardt) **58**, 226.

Barbatinsäure (O. Hesse) **57**, 237.
Baryum, Stickstoff-B. (Th. Curtius u. J. Rissom) **58**, 287.
Benzalazin, Tetrabrom-B. (Th. Curtius u. E. Quedenfeldt) **58**, 385.
Benzaldehyd, über das Verhalten von B. gegen Phenol (A. Michael) **57**, 354; Dimethyl-o-amido-B. (E. Bamberger u. M. Weil) **58**, 343, 351; Synthese dess. aus Mesitylen S. 359; zur Kenntniss des p-Amido-B.s (R. Walther u. W. Bretschneider) **57**, 535; Darstellung von Oxy-B. aus p-Amido-B. S. 538.
Benzaldoxim, Dibenzoyl m-m-Dimethyl-o-Amido-B. (E. Bamberger u. M. Weil) **58**, 342.
„Benzolazocyanessigester", zur Kenntniss des „B.s" (H. Weissbach) **57**, 206.
Benzolsulfinsäureäthylester, B. u. Hydrazinhydrat (F. Lorenzen) **58**, 188.
Benzolsulfonazid (F. Lorenzen) **58**, 174; Reduction des B.s S. 176.
Benzolsulfonhydrazid (F. Lorenzen) **58**, 166; B. u. Jod S. 169; Verhalten des B.s beim Erhitzen für sich S. 169; salzsaures B. S. 170; Natriumsalz des B.s S. 171.
Benzolsulfonhydrazin, Benzal-B. (F. Lorenzen) **58**, 171; Aceton-B. S. 172; Acetyl-B. S. 173; Di-B. S. 174.
Benzolsulfonsäuremethylester, B. u. Hydrazinhydrat (F. Lorenzen) **58**, 168.
Beryllium, Stickstoff-B. (Th. Curtius u. J. Rissom) **58**, 292.
Bis-Azidiphenylmethan (Th. Curtius u. E. Quedenfeldt) **58**, 383; Zersetzung des B.s durch conc. Salzsäure S 385.
Blastenin (O. Hesse) **58**, 486.
Brombenzazid, m-B. (C. Portner) **58**, 195; p-B. S. 201; p-B. u. Brom (E. Portner) **58**, 205.
Brombenzhydrazid, m-B. (E. Portner) **58**, 190; salzsaures m-B. S. 191; Natrium-m-B. S. 191; Acetyl-m-B. S. 192; p-B. **58**, 199; salzsaures p-B. S. 199.
Brombenzhydrazin, Benzal-m-B. (E. Portner) **58**, 192; o-Oxybenzal-m-B. S. 193; Aceton-m-B. S. 193; Aceton-p-B. (E. Portner) **58**, 200; Benzal-p-B. S. 200.
m-Brombenzoylhydrazin, Di-m-B. (E. Portner) **58**, 194.

Cadmium, Stickstoff-C. (Th. Curtius u. J. Rissom) **58**, 294; Pyridin C.-Azid S. 294.
Calcium, Stickstoff-C. (Th. Curtius u. J. Rissom) **58**, 285.
Calciummalonate, zu meiner Krystallwassertheorie u. d. C. n. (Th. Salzer) **57**, 501; Calciummethylmalonate S. 503.
Calycin (O. Hesse) **58**, 536, 541; Acetyl-C. S. 539.
Caperatsäure (O. Hesse) **57**, 427; Nor-C. S. 430.
Caperin (O. Hesse) **57**, 431; Caperidin S. 434.
Caprarsäure (O. Hesse) **57**, 423.

Carbaminsäure, Aethylester der m-Bromphenyl-C. (E. Portner) **58**, 197; Methylester der m-Bromphenyl-C. S. 198; Aethylester der p-Bromphenyl-C. S. 201; Methylester der p-Bromphenyl-C. S. 202.
Carbodiphenylimid, über das polymere C. Weith's (C. Schall) **58**, 461.
Cäsium, Stickstoff-C. (Th. Curtius u. J. Rissom) **58**, 282.
Ceratophyllin (O. Hesse) **57**, 422.
Cetrarsäure, (O. Hesse) **57**, 301; **58**, 502; Proto-C. **57**, 295, 298; 442; Chryso-C. S. 304.
Chinaldindicarbonsäure (C. Engelhard) **57**, 476.
Chinazolon, Trimethyl-Ch. (E. Bamberger u. M. Weil) **58**, 346.
Chinolin, zur Kenntniss des β-Naphto-Ch.s (A. Claus u. H. Besseler) **57**, 49; zur Kenntniss des α- od. (1)-Naphto-Ch.s (A. Claus u. P. Imhoff) **57**, 68; über die Strukturbeziehungen der beiden Naphto-Ch.e (A. Claus) das. S. 85; Spaltung der α-Benzyl-β-Phenylcinchoninsäure in Kohlensäure u. α-Benzyl-β-Phenyl-Ch. (C. Engelhard) **57**, 470; α-Phenylchinolin-β-γ-dicarbonsäure S. 471; α-β-Dimethylchinolin-β-γ-dicarbonsäure S. 473; Spaltung der letzteren in Kohlensäure u. α-β-Dimethyl-Ch. S. 475; p-α-Dimethylchinolin-β-γ-dicarbonsäure S. 482.
Chinone, über Ketobromide u. Methylen-Ch. (Th. Zincke) **58**, 441.
Chinoxalin, über Darstellung des β-γ-Ch.s (Tr. Wolff) **57**, 546.
Chlorophyll, zur Chemie des Ch.s (L. Marchlewski) **57**, 330; Erwiderung auf die Abhandlung des Herrn Marchlewski „Zur Chemie des Ch.s" (G. Bode) **57**, 488.
Chrom, Chr. u. Stickstoffwasserstoff (Th. Curtius u. J. Rissom) **58**, 297.
Chromit s. Sulfochromit.
Cinchoninsäure, über Condensationen der Isatinsäure zu Derivaten der C. (C. Engelhard) **57**, 467; α-Benzyl-β-Phenyl-C. S. 467.
Citral, C. = Geranial (W. Stiehl) **58**, 81.
Citriodoraldehyd (W. Stiehl) **58**, 52, 76.
Cumarin, Jodirung des C.s (J. Seidel) **57**, 206, 496.
Cuminsäure, Hexahydro-C. (Wl. Markownikoff) **57**, 95.
Cyanacetophenon s. Acetonitril.

Desinfection, über eine neue Methode der D. (R. Walther u. A. Schlossmann). Allgem. Theil (A. Schlossmann) **57**, 173; specieller Theil (R. Walther) S. 181; zweite Abhandlung S. 512.
Diammonium, benzolsulfonsaures D. (F. Lorenzen) **58**, 176; zweimalbenzolsulfonsaures D. S. 177; zweifach-benzolsulfinsaures D. S. 178; Stickstoff-D. (Th. Curtius u. J. Rissom) **58**, 291.
Diaphanitätsbestimmungen s. Radiometer.
Dibenzoylacetonitril, über das D. (O. Seidel) **58**, 151; Einwirkung von Phenylhydrazin auf D. S. 152; Einwirkung von Jodmethyl auf das Silbersalz des D.s S. 154.
Dibenzylhydrazin, über symmetrisches D. (Th. Curtius u. E. Quedenfeldt) **58**, 369, 374; Salze des symm. D.s S. 376; symm. Acetyl- und Benzoyl-D. S. 378; symm. Nitroso-D. S. 379; Reduction des letzteren S. 381; Versuche, D. in Diphenyl-p-Dimethylamin umzuwandeln S. 383.
Diketone, über o-D. des Azimidobenzols (Th. Zincke) **57**, 319; über o-D. des Phenylazimidobenzols u. des Phenylpseudoimidobenzols (Th. Zincke u. C. Petermann) **58**, 234; α-ϑ-. s. Ketone.
Diphenylaminkalium, zur Kenntniss des D.s (C. Häussermann) **58**, 367.
β-γ-Diphenylchinoxalin, über Darstellung des β-γ-D. (Tr. Wolff) **57**, 546.
Divaricatsäure (O. Hesse) **57**, 245.

Eisen, E. u. Stickstoffwasserstoff (Th. Curtius u. J. Rissom) **58**, 298.
Eiweissderivate, über Halogen-E. (F. Blum u. W. Vaubel) **57**, 365.
Elaïdinsäure, über die Einwirkung der Schwefelsäure auf E. (A. Tscherbakoff u. A. Saytzeff) **57**, 22.
Electrolyse, über die E. der Natrium-

salze halogensubstituirter Fettsäuren (J. Troeger u. E. Ewers) 58, 121.
Elemente, Darstellung der E. der Alkali- und Alkalierdmetalle aus deren Aziden (Th. Curtius u. J. Rissom) 58, 307.
Erythrin (O. Hesse) 57, 257.
Evernsäure (O. Hesse) 57, 249; Everninsäure 58, 475.

Fettsäuren, über die flüssigen F. des Seehundsfettes (E. Ljubarsky) 57, 19; über die Electrolyse der Natriumsalze halogensubstituirter F. (J. Troeger u. E. Ewers) 58, 121.
Flechten, Beitrag zur Kenntniss der Fl. u. ihrer charakteristischen Bestandtheile (O. Hesse) 57, 232, 409; 58, 465; Uebersicht über die bis jetzt erhaltenen Flechtenstoffe 58, 553.
Flüssige Körper, über die Molekularassociation fl. K. (W. Vaubel) 57, 337.

Gasöl, über pyrogene Zersetzung von G. (E. Müller) 58, 1, 13; Versuche mit Phenol-Gasöl-Mischung und Kreosot-Gasöl-Mischung S. 39.
Geranial, Citral = G. (W. Stiehl) 58, 81.
Gold, Doppelsalze von G.-Aziden (Th. Curtius u. J. Rissom) 58, 303.
Glutarsäureester, über α-Monocarboxyl-Gl. (M. Guthzeit u. L. Laska) 58, 430.
Glyceride, über die Zersetzung der Tri-Gl. durch verdünnte Säuren (A. C. Geitel) 57, 113.
Glycerin, ein Gl. aus Allylmethyltertiärbutylcarbinol (A. Gnedin) 57, 108.
Glycoformal s. Desinfection.

Harnstoff, m-Dibromdiphenyl-H. (E. Portner) 58, 196; Di-p-Brom-diphenyl-H. S. 202.
Heptylen s. Methyldiäthyläthylen.
Hexabromäthan, Umwandlung von Acetylentetrabromid in H. (K. Elbs u. J. Newmann) 58, 249.
Hydrazide, H. u. Azide organischer Säuren (Th. Curtius). 14. Abhandlung: H. u. Azide aromatischer Sulfosäuren (F. Lorenzen) 58, 160; Benzolsulfon-H. S. 166; Benzolsulfonazid S. 174; β-Naphtylsulfonhydrazid S. 179; β-Naphtylsulfonazid S. 186; Versuche zur Darstellung von Sulfinsäure-H. S. 188. — 15. Abhandlung: die H. der m- u. p-Brombenzoesäure (E. Portner) 58, 190; m-Brombenz-H. S. 190; m-Brombenzazid S. 195; p-Brombenz-H. S. 199; p-Brombenzazid S. 201; p-Bromphenyl-p-Brombenzoylsemicarbazid S. 203; 16. Abhandlung: Ueber Phenylsemicarbazid $CO<^{NHC_6H_5}_{NHNH_2}$ (A. Burkhardt) 58, 205; Phenylcarbaminsäure-H. S. 213; Phenylcarbaminsäureazid S. 215, 228.
Hydrazidicarbonanilid (A. Burkhardt) 58, 223; Tetrabrom-H. S. 225.
Hydrazoxime, Oxydation der H. (G. Ponzio) 57, 160.

Indazol, Dimethylacetis-I. (E. Bamberger u. M. Weil) 58, 348.
Indiazon, Oxim des Dimethyl-I. (E. Bamberger u. M. Weil) 58, 349.
Indigo-Synthese, zur Heumann'schen I. (W. Hentschel) 57, 198.
Indigotin, zur Kenntniss des I.s (L. Marchlewski und L. G. Radcliffe) 58, 102.
Isaconitsäuretriäthylester (ω_2-Δ-ω_1-Propentricarbonsäureester) über I. (M. Guthzeit u. L. Laska) 58, 403; Derivate des I.s S. 405; Verseifung des I.s S. 407; Verhalten des I.s gegen Ammoniak, Aethylamin u. Anilin S. 412 ff.; Untersuchung von Benzyl-I. S. 428.
Isatinsäure, über Condensationen der I. zu Derivaten der Cinchoninsäure (C. Engelhard) 57, 467.
Isopren, über eine Synthese u. die Constitution des I.s (W. Euler) 57, 131.

Jalapinolsäure, Beitrag zur Kenntniss der J. (N. Kromer) 57, 448.
Jodsubstitution, über, J.s-Produkte einiger aromatischer Alkohole, Aldehyde u. Säuren (J. Seidel).

Vorl. Mitth. 57, 204; 2. Mitth. S. 495.
Jonon s. Veilchenketone.

Kalium, Stickstoff-K. (Th. Curtius u. J. Rissom) 58, 279, 301, 302.
Ketazine, die Umlagerung von K.n u. Aldazinen der Fettreihe in Pyrazolinderivate (Th. Curtius u. E. Zinkeisen) 58, 310.
Ketobromide, über K. u. Methylenchinone (Th. Zincke) 58, 441.
Ketochloride, über K. des Azimidobenzols (Th. Zincke) 57, 319; über K. des Phenylazimidobenzols u. des Phenylpseudoazimidobenzols (Th. Zincke u. E. Petermann) 58, 234.
Ketone, Umwandlung der K. in α-Di-K. (M. Fileti u. G. Ponzio). III. Aliphatische Ketone $CH_3.CH_2.CO.CH_2.R_6$ 58, 362; über die Einwirkung von salpetriger Säure auf letztere (G. Ponzio u. A. De Gaspari) 58, 392; über die Oxydation der K. (E. von Cochenhausen) 58, 451.
Kobalt, K. u. Stickstoffwasserstoff (Th. Curtius u. J. Rissom) 58, 300, 301, 302.
Kohlenwasserstoffe, zur Kenntniss der ungesättigten K. (R. Walther) 57, 111.
Kreosot, über pyrogene Zersetzung von K. (E. Müller) 58, 1, 31; Versuche mit K.-Gasöl-Mischung S. 43.
Krystallwassertheorie, zu meiner K. (Th. Salzer) 57, 497.
Kupfer, Stickstoff-K. (Th. Curtius u. J. Rissom) 58, 294.
Kyanidin, Einwirkung von alkoholischem Kaliumsulfhydrat, sowie von alkoholischem Kaliumsulfid auf das Hexachlorsubstitut des Triäthyl-K.s (J. Troeger u. V. Hornung) 57, 359, 363.

Latebrarsäure (O. Hesse) 58, 544.
Lecanorsäure (O. Hesse) 57, 264; 58, 473, 474, 499.
Lecasterid (O. Hesse) 58, 489, 494.
Lecidsäure (O. Hesse) 58, 508; Lecidol S. 509.
Lemonal, Allo-L. = Links-Licarhodal Barbier (W. Stiehl) 58, 85.
Lemongrasöl, über Veilchenöl aus L. (J. Ziegler) 57, 493; Beiträge zur Kenntniss des L.s (W. Stieh) 58, 51.
Leprarsäure (O. Hesse) 58, 541.
Licarhodal, Allo-Lemonal = Links-L. Barbier (W. Stiehl) 58, 85.
Lichesterinsäure (O. Hesse) 57, 303.
Linalool, über eine Umwandlung von L. in Terpineol vom Schmelzp. 35° (K. Stephan) 58, 109.
Lithium, Stickstoff-L. (Th. Curtius u. J. Rissom) 58, 277.

Magnesium, Stickstoff-M. (Th. Curtius u. J. Rissom) 58, 291.
Malonate, über M. des Calciums (Th. Salzer) 57, 501; Methyl-M. S. 503; Schmelzpunkte der Malonsäuren S. 506.
Mangan, Stickstoff-M. (Th. Curtius u. J. Rissom) 58, 293.
Mesitylen, über die Reduction des arom.-aliphat. Dinitro-M.s (E. Bamberger u. M. Weiler) 58, 333, 353; Synthese des Dimethyl-o-amidobenzaldehyds aus M. S. 359.
Mesitylensäurenitril, o-Acetamido-M. (E. Bamberger u. M. Weil) 58, 345.
Metalle, über Stickstoff-M. (Th. Curtius u. J. Rissom) 58, 266; allgemeine Betrachtungen über die Stickstoff-M. u. deren Beziehungen zu den Halogen-M. S. 305.
Methyldiäthyläthylen, über das M. (M. Saytzeff) 57, 38.
Milchsäure, β-Methyltertiärbutyläthylen-M. (A. Gnedin) 57, 110.
Molekularassociation, über die M. flüssiger Körper (W. Vaubel) 57, 337.

Naphtensäure, p-Pseudopropyl-N. (Wl. Markownikoff) 57, 95.
Naphtochinolin, zur Kenntniss des β-N.s (A. Claus u. H. Besseler) 57, 49; zur Kenntniss des α- oder (1)-N.s (A. Claus u. P. Imhoff) das. S. 68; über die Strukturbeziehungen der beiden N.e (A. Claus) das. S. 85.
β-Naphtylamin, über Chlor- u. Bromderivate des β-N.s (A. Claus u. O. Jäck) 57, 1.
β-Naptylsulfinsäuremethylester, β-N. u. Hydrazinhydrat (F. Lorenzen) 58, 189.
β-Naphtylsulfonazid (F. Lorenzen) 58, 186; Reduction des β-N.s S. 188.

β-Naphtylsulfonhydrazid (F. Lorenzen) 58, 179; Einw. v. Jod a. β-N. S. 180; Verhalten von β-N. beim Erhitzen für sich S. 181; salzsaures β-N. S. 181; β-N.-Natrium S. 182.
β-Naphtylsulfonhydrazin, Benzal-β-N. (F. Lorenzen) 58, 183; Aceton-β-N. S. 184; Acetyl-β-N. S. 184; Di-β-N. S. 185; Di-β-N.-Natrium S. 186.
Natrium, Stickstoff-N. (Th. Curtius u. J. Rissom) 58, 278.
Nephrin (O. Hesse) 57, 443, 444.
Nephromin (O. Hesse) 57, 444.
Nickel, N. u. Stickstoffwasserstoff (Th. Curtius u. J. Rissom) 58, 299, 302.
Nicotinsäure, Ueberführung des Hydrodioxypyridincarbonsäureesters in α-α-Dichlor-N. (M. Guthzeit u. L. Laska) 58, 425.
Nitrile s. Acetonitril.
Nitromethan, über die Reduction des o-Nitro-m, m-Dimethylphenyl-N.s (E. Bamberger u. M. Weiler) 58, 333; 353.

Oelgas s. Gasöl.
β-Orcinolcarbonsäuremethylester (O. Hesse) 57, 287.
Orsellinsäure (O. Hesse) 57, 268; Aethylester der O. 58, 477.
Oxylbenzaldehyd, Jodirung des p-O.s (J. Seidel) 57, 205; Darstellung von O. aus p-Amidobenzaldehyd (R. Walther u. W. Bretschneider) 57, 538.
p-Oxyphenylhydrazin, über p-O. (J. Altschul) 57, 201.
Oxystearinsäure, über O. (A. Tscherbakoff u. A. Saytzeff) 57, 27 ff.

Parellsäure (O. Hesse) 58, 488, 517, 543; Parellinsäure S. 524.
Perlatin (O. Hesse) 57, 412.
Pertusarsäure (O. Hesse) 58, 502; Pertusarin S. 504; Pertusaren S. 505; Pertusaridin S. 506.
Phenol, über das Verhalten von Benzaldehyd gegen Ph. (A. Michael) 57, 334; über pyrogene Zersetzung von Ph. (E. Müller) 58, 1, 27; Versuche mit Ph.-Gasöl-Mischung S. 39.
Phenylcarbaminsäure, Hydrazid der Ph. (A. Burkhardt) 58, 213; Azid der Ph. S. 215, 228; Versuche, letzteres unter Umlagerung zu zersetzen S. 229.
Phenylharnstoff, Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Mono-Ph. (A. Burkhardt) 58, 212, 220; desgl. auf Di-Ph. S. 212, 219.
Phenylhydrazin, über p-Oxy-Ph. (J. Altschul) 57, 201.
Phenylisocyanat, Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Ph. (A. Burkhardt) 58, 212.
Phenylsemicarbazid, über Ph. (A. Burkhardt) 58, 205; Darstellung des Ph.s S. 209 ff; salzsaures Ph. S. 221; Natrium-Ph. S. 221; Ph.-Acetessigäthylester S. 222; Acetyl-Ph. S. 222.
Phenylurethane, Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Ph. (A. Burkhardt) 58, 209, 217.
Physciol (O. Hesse) 57, 284; Physcion S. 437, 446, 447.
Physodin (O. Hesse) 57, 422.
Physodsäure (O. Hesse) 57, 416.
Physol (O. Hesse) 57, 415.
Phytosterin (O. Hesse) 58, 479.
Platin, Doppelsalze von Pl.-Aziden (Th. Curtius u. J. Rissom) 58, 303.
Propentricarbonsäureester, über ω_2-Δ-ω_1-P. s. Isaconitsäuretriäthylester.
p-Pseudopropylnaphtensäure (Wl. Markownikoff) 57, 95.
Pulverarsäure (O. Hesse) 58, 546.
Pulvinsäure, Oxy-P. (O. Hesse) 57, 313; Di-P. S. 440.
Pyrazolinderivate, die Umlagerung von Ketazinen u. Aldazinen der Fettreihe in P. (Th. Curtius u. E. Zinkeisen) 58, 310.
Pyridincarbonsäure, über Hydro-oxy-keto-P. (M. Guthzeit u. L. Laska) 58, 423; Ester derselben S. 420; Ueberführung des Esters der Hydro-dioxy-P. in α-α'-Dichlornicotinsäure S. 425; Amid der Hydrodioxy-P. S. 427.
Pyrogene Zersetzung, über p. Z. von Gasöl, Phenol und Kreosot (E. Müller) 58, 1.
Pyrrolidin, Darstellung des β-Methyl-P.s (W. Euler) 57, 143; Darstellung des β-Methyl-γ-Dimethyl-P.s S. 147; Ammoniumjodid des letzteren S. 152.

Quecksilber, über colloïdales Qu. (A. Lottermoser) 57, 484.

Radiometer, das Magnet-R. (Nic. Teclu) 58, 255.
Ramalsäure (O. Hesse) 57, 253.
Rangiformsänre (O. Hesse) 57, 275; Nor-R. S. 279.
Rhizocarpsäure (O. Hesse) 58, 511; Nor-Rh. S. 513; Rhizocarpinsäure S. 517.
Rhizonsäure (O. Hesse) 58, 527; Rhizoninsäure S. 531.
Roccellarsäure (O. Hesse) 57, 271.
Roccellinin (O. Hesse) 57, 271.
Roccellsäure (O. Hesse) 57, 261; Oxy-R. S. 258, 270; R. 58, 472, 497, 513.
Rubidium, Stickstoff-R. (Th. Curtius u. J. Rissom) 58, 280.

Salicylaldehyd, Jodirung des S.s (J. Seidel) 57, 205; Dimethyl-S. (E. Bamberger u. M. Weil) 58, 351.
Saligenin, Jodirung des S.s (J. Seidel) 57, 204.
Schmitt, Rudolf, zur Erinnerung an R. Sch. (E. von Meyer) 57, 397.
Seehundsfett, über die flüssigen Fettsäuren des S.s (E. Ljubarsky) 57, 19.
Silber, zur Kenntniss des colloïdalen S.s (A. Lottermoser u. E. von Meyer) 57, 540.
Stickstoffwasserstoff, neue Untersuchungen über den St. N_3H (Th. Curtius u. J. Rissom) 58, 261; I. Ueber wässrigen St. S. 261; II. Ueber Stickstoffmetalle S. 266; Allgemeine Betrachtungen über die Stickstoffmetalle u. deren Beziehungen zu den Halogenmetallen S. 305.
Strontium, Stickstoff-St. (Th. Curtius u. J. Rissom) 57, 286.
Sulfochromit, nachträgliche Notiz über d. Natrium-S. (R. Schneider) 57, 208.
Sulfosäuren, Hydrazide u. Azide aromatischer S. (F. Lorenzen) 58, 160.

Terpineol, über eine Umwandlung von Linalool in T. vom Schmelzp. 35° (K. Stephan) 58, 109.
Thallium, Stickstoff-Th. (Th. Curtius u. J. Rissom) 58, 283.
Thiophansäure (O. Hesse) 58, 489, 490; Thiophoninsäure S. 494.
Triazin, über Derivate des symm. T.s (J. Troeger u. V. Hornung) 57, 357.
Tribenzoylacetonitril, über das Tr. (O. Seidel) 58, 155; Einwirkung von Ammoniak auf Tr. S. 155; Einw. von Anilin auf Tr. S. 156; Einw. von Phenylhydrazin S. 157.
Tribromäthylen, zur Kenntniss des T.s (K. Elbs u. J. Newmann) 58, 245; Darstellung des T. S. 248.
Triglyceride, über die Zersetzung der T. durch verdünnte Säuren (A. C. Geitel) 57, 113.
Trimethylen, über Dimethyl-1,1-Tr. (G. Gustavson u. Frl. O. Popper) 58, 458.
Triphenylcyanpyrazol (O. Seidel) 58, 152; Verseifung des T. S. 153.

Umbilicarsäure (O. Hesse) 58, 478.
Usnarin (O. Hesse) 57, 243.
Usnarsäure (O. Hesse) 57, 241.
Usninsäure (O. Hesse) 57, 236, 317, 435; 58, 481.

Veilchenketone, Beziehungen der drei Lemongrasaldehyde zu den V. (W. Stiehl) 58, 93.
Veilchenöl, über V. aus Lemongrasöl (J. Ziegler) 57, 493.
Vulpinsäure (O. Hesse) 57, 316; 58, 533, 541.

Wismuthoxydul, über das W. (R. Schneider) 58, 562.

Zeorin (O. Hesse) 58, 482.
Zink, Stickstoff-Z. (Th. Curtius u. J. Rissom) 58, 292.
Zinn, Z. u. Stickstoffwasserstoff (Th. Curtius u. J. Rissom) 58, 299.

Autorenregister.

Altschul, J., über p-Oxyphenylhydrazin 57, 201.

Bamberger, Eug., u. M. Weiler, über die Reduction des o-Nitro-m, m — Dimethylphenylnitromethans (arom.-aliphat. Dinitromesitylens) 58, 333.

Besseler, H., s. A. Claus u. H. Besseler.

Blum, F., u. W. Vaubel, über Halogeneiweissderivate 57, 365.

Bode, G., Erwiderung auf die Abhandlung des Herrn L. Marchlewski „Zur Chemie des Chlorophylls" 57, 488.

Bogorodsky, Al., über den dreiwerthigen Alkohol aus Allyldipropylphenylcarbinol 57, 85.

Bogorodsky, Al., u. J. Ljubarsky, über das Allyläthylphenylcarbinol 57, 41.

Bretschneider, W., s. R. Walther u. W. Bretschneider.

Burkhardt, A., über Phenylsemicarbazid $CO\begin{matrix}\diagup NHC_6H_5\\ \diagdown NHNH_2\end{matrix}$ 58, 205.

Claus, A., Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. Br., 57, 1, 49, 68, 85.

Claus, A., über die Structurbeziehungen der beiden Naphtochinoline 57, 85.

Claus, A., u. H. Besseler, zur Kenntniss des β-Naphtochinolins 57, 49.

Claus A., u. P. Imhoff, zur Kenntniss des α- oder (1)-Naphtochinolins 57, 68.

Claus, A., u. O. Jäck, über Chlor- u. Bromderivate des β-Naphtylamins 57, 1.

Cochenhausen, E. von, über die Oxydation der Ketone 58, 451.

Curtius, Th., Mittheilungen aus dem chemischen Institute der Universität Kiel 58, 160, 190, 205, 310, 369; Mittheilungen aus dem chemischen Institute der Universität Bonn 58, 261.

Curtius, Th., Hydrazide u. Azide organischer Säuren. 14. Abhl.: 58, 160; 15. Abhl.: S. 190; 16. Abhl.: S. 205.

Curtius, Th., u. E. Quedenfeldt, über symmetrisches Dibenzylhydrazin 58, 369.

Curtius, Th., u. J. Rissom, neue Untersuchungen über den Stickstoffwasserstoff N_3H 58, 261.

Curtius, Th., u. E. Zinkeisen, die Umlagerung von Ketazinen u. Aldazinen der Fettreihe in Pyrazolinderivate 58, 310.

De-Gaspari, A., s. G. Ponzio u. A. De-Gaspari.

Elbs, K., u. J. Newmann, zur Kenntniss des Acetylentetrabromids u. des Tribromäthylens 58, 245.

Engelhard, C., über Condensationen der Isatinsäure z. Derivaten der Cinchoninsäure 57, 467.

Euler, W., über eine Synthese u. d. Constitution d. Isoprens 57, 131.

Ewers, E., s. J. Troeger u. E. Ewers.

Fileti, M., u. G. Ponzio, Umwandlung der Ketone in α-Diketone. III. Aliphatische Ketone $CH_3.CH_2.CO.CH_2.R$ 58, 362.

Franke, A., zur Kenntniss der Aldazine der Fettreihe u. der Umlagerung derselben 58, 464.

Geitel, A. C., über die Zersetzung der Triglyceride durch verdünnte Säuren 57, 113.

Gnedin, Al., über Allylmethyltertiärbutylcarbinol 57, 104.

Gustavson, G., u. Frl. O. Popper, über Dimethyl-1,1-trimethylen 58, 458.

Guthzeit, M., u. L. Laska, über Isaconitsäuretriäthylester (ω_2-Δ-ω_1-Propentricarbonsäureester) 58, 403.

Häussermann, C., zur Kenntniss des Diphenylaminkaliums 58, 367.

Heutschel, W., zur Heumann'schen Indigo-Synthese 57, 198.
Hesse, O., Beitrag zur Kenntniss der Flechten und ihrer charakteristischen Bestandtheile. 1. Mitth. 57, 232; 2. Mitth. das. S. 409; 3. Mitth. 58, 465.
Hornung, V., s. J. Troeger u. Hornung.

Imhoff, P., s. A. Claus u. P. Imhoff.

Jäck, O., s. A. Claus u. O. Jäck.

Kromer, N., Beitrag zur Kenntniss der Jalapinolsäure 57, 448.

Laska, E., s. M. Guthzeit u. L. Laska.
Ljubarsky, E., über die flüssigen Fettsäuren des Seehundsfettes 57, 19.
Ljubarsky, J., s. L. Bogorodsky u. J. Ljubarsky.
Lorenzen, T., Hydrazide u. Azide aromatischer Sulfosäuren 58, 160.
Lottermoser, A., über colloïdales Quecksilber 57, 484.
Lottermoser, A., u. E. v. Meyer, zur Kenntniss des colloïdalen Silbers. 2. Mitth. 57, 540.

Marchlewski, L., zur Chemie des Chlorophylls 57, 330.
Marchlewski, L., u. L. G. Radcliffe, zur Kenntniss des Indigotins 58, 102.
Markownikoff, Wl., Parapseudopropylnaphtensäure (Hexahydrocuminsäure) 57, 95.
Meyer, E. von, Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Dresden 57, 173, 209, 467, 484, 512, 540; 58, 129.
Meyer, E. von, zur Erinnerung an Rudolf Schmitt 57, 397. S. a. A. Lottermoser u. E. von Meyer.
Michael, A., über das Verhalten von Benzaldehyd gegen Phenol 57, 334.
Müller, E., über pyrogene Zersetzung von Gasöl, Phenol u. Kreosot 58, 1.

Newmann, J., s. K. Elbs u. J. Newmann.

Petermann, E., s. Th. Zincke u. E. Petermann.
Ponzio, G., Oxydation der Hydrazoxime (1. Mitth.) 57, 160. S. a. M. Fileti u. G. Ponzio.
Ponzio, G., u. A. De-Gaspari, über die Einwirkung von salpetriger Säure auf die aliphatischen Ketone $CH_3.CH_2.CO.CH_2R$ 58, 392.
Ponzio, G., u. O. Prandi, über das Acetylcaproyl 58, 401.
Popper, Frl. O., s. G. Gustavson u. Frl. Popper.
Portner, E., die Hydrazide der m- und p-Brombenzoesäure 58, 190.
Prandi, O., s. G. Ponzio u. O. Prandi.

Quedenfeldt, E., s. Th. Curtius u. E. Quedenfeldt.

Radcliffe, L. G., s. L. Marchlewski u. L. G. Radcliffe.
Rissom, J., s. Th. Curtius u. J. Rissom.

Salzer, Th., zu meiner Krystallwasser-Theorie 57, 497.
Saytzeff, Alex., Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium zu Kasan 57, 19, 27, 35, 38, 41, 104, 448. S. a. A. Tscherbakoff u. A. Saytzeff.
Saytzeff (jun.), Mich., über das Methyldiäthyläthylen 57, 38.
Schall, C., über das polymere Carbodiphenylimid Weith's 58, 461.
Schlossmann, A., s. R. Walther u. A. Schlossmann.
Schneider, R., nachträgliche Notiz über das Natrium-Sulfochromit 57, 208; über das Wismuthoxydul 58, 562.
Seidel, J., über Jodsubstitutionsprodukte einiger aromatischer Alkohole, Aldehyde u. Säuren (Vorl. Mitth.) 57, 204; Jodirungsprodukte aromatischer Alkohole, Aldehyde u. Säuren (2. Mitth.) 57, 495.
Seidel, O., über die Benzoylderivate des Acetonitrils u. das Mono-p-toluylacetonitril 58, 129.

Stephan, K., über eine Umwandlung von Linalool in Terpineol vom Schmelzp. 35° 58, 109.
Stiehl, W., Beiträge zur Kenntniss des Lemongrasöls 58, 51.

Teclu, Nic., das Magnet-Radiometer 58, 255.
Troeger, J., u. E. Ewers, über die Electrolyse der Natriumsalze halogen-substituirter Fettsäuren 58, 121.
Troeger, J., u. V. Hornung, über Derivate des symmetrischen Triazins 57, 357.
Tscherbakoff, A., u. A. Saytzeff, über die Einwirkung der Schwefelsäure auf Elaïdinsäure 57, 27.

Vaubel, W., über die Molekularassociation flüssiger Körper 57, 336. S. a. F. Blum u. W. Vaubel.

Walther, R., zur Kenntniss ungesättigter Kohlenwasserstoffe (Vorl. Mitth.) 57, 111; ein neuer Absaugkolben 57, 544. S. a. O. Zwingenberger u. R. Walther.
Walther, R., u. W. Bretschneider, zur Kenntniss des p-Amidobenzaldehyds. 2. Abhdlg. 57, 535.
Walther, R., u. A. Schlossmann, über eine neue Methode der Desinfection 57, 173; 512.
Weiler, M., s. E. Bamberger u. M. Weiler.
Weissbach, H., zur Kenntniss des Benzolazocyanessigesters (Vorl. Mitth.) 57, 206.
Wolff, Tr., über Darstellung des β-Diphenylchinoxalins 57, 546; zwei Apparate für den Gebrauch im organischen chemischen Laboratorium das. S. 547.

Ziegler, J., über Veilchenöl aus Lemongrasöl 57, 493.
Zincke, Th., über Ketochloride u. o-Diketone des Azimidobenzols 57, 319; über Ketobromide u. Methylenchinone 58, 441.
Zincke, Th., u. E. Petermann, über Ketochloride u. o-Diketone des Phenylazimidobenzols u. des Phenylpseudoazimidobenzols 58, 234.
Zinkeisen, E., s. Th. Curtius u. E. Zinkeisen.
Zwingenberger, O., u. R. Walther, Beiträge zur Kenntniss isomerer Methenylphenyl-tolyl-amidine 57, 209.

Erschienen am 21. December 1896.

1896. No. 23. 24.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GENERAL LIBRARY, UNIV. OF MICH. JAN 24 1899

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN

FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE

HERAUSGEGEBEN

VON

ERNST VON MEYER.

NEUE FOLGE, BAND 53.

ELFTES UND ZWÖLFTES HEFT.

LEIPZIG, 1896.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Inhalt.

Seite

O. Hesse: Beitrag zur Kenntniss der Flechten und ihrer charakteristischen Bestandtheile (3. Mittheilung) 465

R. Schneider: Ueber das Wismuthoxydul 562

Register 577

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

[redacted]

[redacted]

[redacted]

Fr. Chr. Fikentscher

Ges. m. beschr. Haftung

Zwickau i. Sachsen.

Auf mehr als 20 Ausstellungen prämiirt.

Condensationsgefässe verschiedener Art

Condensationsgefässe für Salzsäure und Salpetersäure

Chlorentwicklungsgefässe

Crystallisir- und Abdampfschalen

Hähne jeder Form und Grösse

Säurefeste und feuerfeste Steine und Platten

Transportgefässe für Säuren bis 1000 Liter Inhalt (gegen 3000 Stück geliefert)

Standgefässe bis 1000 Liter Inhalt für Säuren usw.

Kasten jeder Grösse für galvanische und Apparate für electrochemische Zwecke.

Die Fabrik wurde als eine der ersten ihrer Art in Deutschland vor 50 Jahren gegründet, um den Bedarf an Apparaten der eigenen chemischen Fabrik zu deuten, hat sich entsprechend der fortwährenden Ausdehnung der chemischen Industrie Deutschland vergrössert, ist heute eine der leistungsfähigsten in Deutschland und steht mit einem der grössten chemischen Fabriken auch des Auslandes in langjähriger Verbindung.

Quantitative und Wasserbestimmungsfähigen, Filtrierplatten.

Chemische Fabrik: Quecksilberpräparate.

Mit Säure extrahirte

Blutkohle

in drei Qualitäten mit bis zu 90 % Kohlenstoff,

beste Entfärbungsmittel,

empfiehlt

L. Pfanning, Kalk b. Köln.

Robert Sehrodter,

Glas-Instrumentenfabrik,

Ilmenau in Thüringen,

fabricirt und empfiehlt:

Neu!

Gasentwickelungsapparate nach Witzel,

Filtrir-Apparate mit Zweigrohren nach Sehrodter.

Prospecte und Preise zu Diensten.

Ferner: Alle Apparate für chem., physikal., pharmaceut., bakteriolog., gasanalyt. Gebrauch.

Glasröhren in allen Dimensionen, Reagirgläser, Kochflaschen, Kochkolben, Trichter, Retorten etc.

Schnellste Ausführung. Billigste Preise. Catalogue franco.

Schwerspath

in den feinsten Mahlungen und zu billigsten Preisen

offerirt

Standörfer & Eichel,

Asbach b. Schmalkalden.

Chemische Fabrik

List vor Hannover,

E. de Haën,

gegründet 1861

fabricirt technische und pharmaceutische Producte aller Art.

Thüringische Glasinstrumentenfabrik

VON

Alt, Eberhardt & Jäger in Ilmenau (Thür.)

Eigene Hohlglasschleiferei.

Mensurirkunst, Lampenfabrikation, Thermometer- und Röhrenverfertigung.

Mechanische Werkstatt, Schriftmalerei und Emaillirwerkstatt.

Apparate für alle speciellen Untersuchungen der Technik.

Aräometer (amtlich geprüft) für Wissenschaft u. Technik.

Messen von Glasgefässen für massanalytische Zwecke, Apotheken, Laboratorien.

Amtlich geprüfte Thermometer zur Jenaer Normalzeit.

Mastervisirmässige Apparate und Utensilien.

Bacteriologische, gasanalytische, bodenkundliche, chemische, physikalische u. silberne Glasapparate.

Chemische u. Aerztliche Thermometer mit Prüfungsschein.

Glasapparate aus Jenaer Gerätheglas.

Vollständige Einrichtung von chem. Laboratorien.

Sämmtliche Apparate werden auf den Bureaux nach genauen, wissenschaftlichen Principien angefertigt und gehen zur Vermeidung auf den Bureautisch im chemischen Laboratorium gepasst.

Ephraim Greiner, Stützerbach (Thür.)

(Inhaber: Bleiler, Greiner & Müller.)

Glas-, Instrumenten-, Apparaten- und Kühlröhr-Fabrik.

Sehr genau justirte

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig.

Als Geschenkwerk empfohlen:

Neueste Anschauungen über Elektricität

von

Oliver Lodge,

Professor der Physik in Liverpool.

Übersetzt von

Anna v. Helmholtz und Estelle Du Bois-Reymond.

Herausgegeben durch

Richard Wachsmuth.

XII, 550 Seiten mit vielen Abbildungen. 1896.

Preis M. 10.—, geb. M. 11.—.

Naturw. Rundschau: Es giebt wenig Bücher, welche in so origineller Weise abgefasst sind, wie das oben genannte.

Blätter f. lit. Unterhaltung: Das Werk wurde auf Wunsch v. Helmholtz's übersetzt und ist als beste Einführung in die gegenwärtigen Vorstellungen vom Aether Allen dringend zu empfehlen, die einen Einblick in den Vorstellungskreis des modernen Physikers gewinnen wollen.

Elektrotechn. Zeitschrift: . . . Wir empfehlen die Lectüre dieses interessanten Werkes allen Fachgenossen.

Naturw. Revue: Die schwierigen Annahmen, die zu eigenthümlich stofflicher Natur der Elektricität verbunden mit stattfindender Wellenbewegung führen, werden hier klar und gut begreiflich vorgetragen und jeder, der darüber Aufklärung wünscht, wird sich mit grösstem Interesse in das Buch vertiefen.

Populär-wissenschaftliche Vorlesungen

von

Dr. E. Mach,

Professor an der Universität Wien.

Zweite Auflage.

VIII, 396 Seiten mit 46 Abbildungen. 1897. Preis M. 5.—, geb. M. 5.75.

Innerhalb eines Jahres war die erste starke Auflage vergriffen, was wohl am besten für den Wert des Buches spricht.

Inhalt: Die Gestalten der Flüssigkeit. Über die Cortischen Fasern des Ohres. Die Erklärung der Harmonie. Zur Geschichte der Akustik. Über die Geschwindigkeit des Lichtes. Wozu hat der Mensch zwei Augen. Die Symmetrie. Bemerkungen zur Lehre vom räumlichen Sehen. Über die Grundbegriffe der Elektrostatik (Menge, Potential, Kapacität u. s. w.). Über das Princip der Erhaltung der Energie. Die ökonomische Natur der physikalischen Forschung. Über Umbildung und Anpassung im naturwissenschaftlichen Denken. Über das Princip der Vergleichung in der Physik. Über den Einfluss zufälliger Umstände auf die Entwickelung von Erfindungen und Entdeckungen. Über den relativen Bildungswert der philologischen und der mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsfächer der höheren Schulen.

Naturwissenschaftliche Wochenschrift: Die gehaltreichen Vorträge des trefflichen Gelehrten gehören zu den Gediegensten, was die Litteratur in diesem Genre besitzt. Sie stehen auf derselben Stufe, wie etwa Helmholtz' Vorträge.

Elektrotechn. Zeitung: Der Verfasser dieses Buches ist eben der geistvollsten Physiker der Gegenwart, ein Forscher, der nicht allein als Experimentator, sondern auch als philosophischer Denker unter den Ersten glänzt. Dass er auch Meister in der Kunst des populären Vortrages ist, beweist das vorliegende Werk.

Dr. Heinr. König & Co.

Plagwitz-Leipzig

Chemische Fabrik

empfehlen als Spezialität:

Chemisch reine organische und anorganische Präparate

und übernehmen auf Wunsch

die Darstellung neuer Präparate.

Complette Einrichtung ganzer Laboratorien.

Alleinige Vertreter für die Vereinigten Staaten:

Richards & Co. Limited, New York und Chicago.

Zu kaufen gesucht:

Poggendorff's Annalen der Physik, Bd. 31–33 (1834).

Leipzig. Johann Ambrosius Barth.